

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
UNIVERSITE ABOU BEKR BELKAID – TLEMCEN



Faculté des Sciences  
Département de Chimie



**Thèse**

En vue de l'obtention du diplôme de Doctorat Es-Sciences en Chimie  
*Option : Chimie Analytique et Environnement*

**Thème**

**MISE EN EVIDENCE DES MECANISMES DE POLLUTION DES  
SEDIMENTS DES EAUX EN ZONE COTIERE : APPROCHE  
PLURIDISCIPLINAIRE**

Présentée par : Mr **BOUCHENTOUF Salim**

Soutenue le --/12/2015 devant le jury composé de :

La commission de jury est composé de :

<b>Président :</b>	Mr Boufeldja TABTI	Professeur, Université de Tlemcen, Algérie
<b>Examineurs :</b>	Mr Smain BOUSALEM	Professeur, Centre Universitaire d'Aïn Témouchent, Algérie
	Mr Boumediène HADDOU	Professeur, USTO Mohamed Boudiaf, Oran, Algérie
	Mr Abdelaziz BENDRAOUA	MC (A), USTO Mohamed Boudiaf, Oran, Algérie
	Mr Belkacem BENGUELLA	MC (A), Université de Tlemcen, Algérie
<b>Directeur de thèse :</b>	Mr Hocine ALLALI	Professeur, Université de Tlemcen, Algérie
<b>Invité :</b>	Mr Driss AINAD TABET	Professeur, Université de Sidi-Bel-Abbès, Algérie

*Année Universitaire 2014/2015*

*A mes parents source d'Amour et de Courage...*

*A mes soeurs qui n'ont jamais cessé de croire en moi...*

*A ma tante qui m'a tant aimé et soutenu...*

*A mes étudiants de Pharmacie, toutes promotions confondues...*

## Remerciements

Au Professeur ALLALI Hocine, je voudrais lui exprimer mon profond respect. Il a accepté de prendre en charge la direction de la thèse et lui permettre d'aboutir à sa version finale. Je remercie chaleureusement le Professeur TABTI Boufeldja, d'avoir accepté de présider le jury de soutenance de ma thèse. Je voudrai lui exprimer ma profonde gratitude.

Au professeur AÏNAD TABET Driss, je voudrais lui exprimer mes remerciements les plus distingués, par ses orientations et sa patience, il a permis à cette thèse d'aboutir malgré les difficultés. Ses encouragements répétés et sincères, la confiance sans faille qu'il m'a témoigné durant tout le processus de la thèse ont été déterminants dans la concrétisation de cette dernière.

Aux professeurs BOUSALEM Smain, BENGUELLA Belkacem je voudrais, leur exprimer mes plus vifs remerciements d'avoir accepté d'examiner cette thèse, malgré leurs nombreuses charges et responsabilités.

Je remercie aussi Messieurs les Professeurs, Boumediene HADDOU et Abdelaziz BENDRAOUA d'avoir expertisé objectivement et avec diligence cette thèse. Leur intervention a largement influencé le dénouement d'une situation fort délicate.

Je tiens à adresser ma reconnaissance et mes remerciements cordiales au Professeur Ramdani Mohamed, pour son apport considérable dans cette thèse, et l'accueil chaleureux qu'il m'a réservé à l'Institut scientifique de Rabat.

Je remercie beaucoup Docteur Dajkumar Sahayam de l'université Manonmaniam Sundaranar d'Inde pour son aide considérable et sa patience qui m'a permis de confronter et ajuster mes travaux à des problématiques pratiques et réelles.

Je ne peux également oublier de remercier Docteur Charles Dunlap de l'université de Californie (USA) qui m'a permis d'avoir des critiques constructives très utiles pour la continuation de mes travaux de recherche, les heures d'entretien que nous avons eu ont été très utiles et décisives.

Mes plus vifs remerciements s'adressent aussi à Monsieur le Professeur Tahar HADJAR, Ministre de L'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique.

Je n'oublierai pas aussi de remercier le Professeur Abdelhakim Bentellis Directeur de la formation post-graduée au niveau du MESRS, ainsi que Monsieur Safi Benziane Ex Directeur du cabinet de Monsieur le Ministre de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique. Un grand hommage à Monsieur le Professeur Mohammed Mebarki Ministre de l'Enseignement et de la Formation Professionnelle.

Je tiens ainsi à remercier très chaleureusement, Professeur Yahya HAREK pour la cohérence de sa démarche objective et son soutien considérable à une cause juste.

Je remercie également Madame le Professeur Tamar Barkay de l'Université Rutgers du

New Jersey (USA) pour ses conseils et remarques toujours pertinents.

Un travail de recherche est avant tout l'expression d'un échange avec de nombreux auteurs qui ont nourri mon travail et renforcé mon cheminement intellectuel. A ce propos, je ne remercierai jamais assez ; Le Professeur Frederic Lynen de l'université Ghent de Belgique, Professeur Fikrat Hassan de l'université de Baghdad, Iraq,, Professeur Gabriel Ovidiu Iancu, Doyen de la faculté de géographie et de géologie de l'université Alexandru Ioan Cuza, Roumanie, Docteur Emmanuel Fagbote de l'université Ado-Ekiti, Nigeria, Docteur Mékki Azzouz du laboratoire de pollution marine (ISMAL) de Sidi-Fredj, Algérie, pour les nombreuses aides, discussions fructueuses que j'ai eu avec eux tout au long de ce travail.

Je voudrais remercier monsieur le Directeur ainsi que les membres du laboratoire de travaux publique de Tiaret (LTPO Tiaret) pour leur aide considérable et leur apports techniques.

Je ne manquerais pas de remercier les responsable du laboratoire bio-qual de Blida, d'avoir accepté d'analyser le mercure dans mes echantillons de grès de plage, en me permettant de participer aux différentes étapes du dosage.

Je n'oublierai pas de remercier Docteur Abderhamen Oumansour, Docteur Omar ABOU, Docteur Chaouki SELLES, et Monsieur Sid Ahmed BENAOULA, pour leur soutien et la confiance qu'ils m'avaient accordé.

Un grand Merci à Maître Mohamed BOUDDOU, Docteur Kamel ABAZI et Professeur Karadji Mustapha pour leurs encouragements, leurs soutien et leurs patience avec moi dans des moments difficiles de cette thèse.

# Abréviations et acronymes

- ABS : Anti-lock Braking System (Système antiblocage des freins).
- BMD : Benchmark Dose.
- DMHg : diméthylmercure.
- EMEP : Co-operative programme for monitoring and evaluation of the long-range transmissions of air pollutants in Europe.
- EMDW : eau profonde du bassin Est Méditerranéen.
- GPS : Global Positioning System (Système de géolocalisation par satellite).
- ICP-MS : Analyse par spectrométrie de masse couplée à un plasma inductif.
- IPIECA : International Petroleum Industry Environmental Conservation Association.
- ISO : International Organization for Standardization (Organisation internationale de normalisation).
- ISO 16772 : spécifie une méthode de dosage du mercure dans un extrait de sol à l'eau régale, obtenu conformément à l'ISO 11464 et à l'ISO 11466, par spectrométrie d'absorption atomique ou spectrométrie de fluorescence atomique de vapeur froide. La limite de dosage est au moins de 0.1 mg/kg.
- LIW : Eau levantine intermédiaire.
- LTPO : Laboratoire des Travaux Publics de l'Ouest.
- MARPOL : The International Convention for the Prevention of Pollution from Ship.
- MATE : Ministère de l'Aménagement du Territoire et de l'Environnement.
- MAW : Modified Atlantic Water / Eau Atlantique Modifiée.
- MMHg : (mono)méthylmercure.
- MSC-E : Meteorological Synthesizing Centre-East.
- OMS : Organisation mondiale de la Santé.
- PAM : Programme alimentaire mondial.
- REMPEC : The Regional Marine Pollution Emergency Response Centre for the Mediterranean Sea.
- RIVM : Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieu (National Institute of Public

- Health and Environment in Netherlands).
- SOACHLORE : Société Algérienne du Chlore.
  - SONATRACH : Société Nationale pour la Recherche, la Production, le Transport, la Transformation, et la Commercialisation des Hydrocarbures.
  - SONELGAZ : Société nationale de l'électricité et du gaz.
  - TDW : Eau dense tyrrhénienne.
  - UNESCO : The United Nations Educational, Scientific and Cultural Organization (organisation des nations unies pour l'éducation la science et la culture).
  - UNEP : NUnited Nations Environment Programme.
  - US EPA : U.S. Environmental Protection Agency.
  - WMDW : Eau profonde du bassin Ouest Méditerranéen.

# Liste des figures

- Figure 1.1. Le cycle biogéochimique du mercure.
- Figure 1.2. Production de mercure dans les pays méditerranéens (en tonnes, de 1981 à 2007)[19].
- Figure 1.3. Catégorisation des sources de rejet de mercure dans l'environnement et principales options de limitation [27].
- Figure 1.4. Modèle des interactions entre les espèces de mercure dans l'atmosphère. (Frontispice de l'édition spéciale d'Atmospheric Environment (vol. 35, no 17) parue en 2001, consacrée à la recherche sur le mercure en Europe.) [29].
- Figure 1.5. Interactions dynamiques entre les différentes espèces de mercure dans les Océans [36]. Hg(0) = mercure élémentaire, DMHg = diméthylmercure, MMHg = (mono)méthylmercure.
- Figure 1.6. Interactions dynamiques de la distribution du mercure entre les compartiments de l'environnement [47].
- Figure 2.1. Liste des pays producteurs et exportateurs de pétrole[30]
- Figure 2.2. Routes mondiales du transport maritime du pétrole brut en 1996 [32]
- Figure 2.3. Devenir du pétrole en mer [29]
- Figure 3.1. Vue d'espace du golf d'Arzew.
- Figure 3.2. Emplacement géographique du golf d'Arzew [72].
- Figure 3.3. Carte sédimentologique du golf d'Arzew [72].
- Figure 3.4. Circulation globale en Méditerranée ([79] dans [84]).
- Figure 3.5. Circulation de surface et vitesse des courants
- Figure 3.6. Zonation bathymétrique de la plate-forme continentale, [101].
- Figure 3.7. *A* : Beach-rock le long de la plage de Coral Bay. *B* : détail d'un beach-rock montrant l'incorporation de coquilles et de fragments de grès (flèche), Australie [101].
- Figure 3.8. Echantillon de beachrock collecté le long du golf d'Arzew.
- Figure 3.9. Localisation de la zone d'étude et stations d'échantillonnage [103].

- Figure 3.10. La zone d'étude.
- Figure 3.11. Localisation géographique des stations d'échantillonnage pour l'analyse de Hydrocarbures.
- Figure 4.1. Réaction chimique entre l'aluminium et l'oxine, et entre l'oxine et brome.
- Figure 4.2. Schéma de principe de l'ICP-MS [111].
- Figure 4.3. Histogramme des concentration de  $SiO_2$  en % par station.
- Figure 4.4. Histogramme des concentration de  $Al_2O_3$  en % par station.
- Figure 4.5. Histogramme des concentration de  $CaCO_3$  en % par station
- Figure 4.6. Variation du type de carbonate "chimique" précipité dans l'océan au cours du temps [101].
- Figure 4.7. communautés organiques et nutriments dans les eaux [101].
- Figure 4.8. Histogramme de concentration de Mercure total par station.
- Figure 4.9. La circulation des eaux de surface dans la mer Méditerranée Occidentale [117].

# Liste des tableaux

- Table 1.1. Les stocks de mercure dans les pays Méditerranéens [19].
- Table 1.2. Utilisation du mercure en Algérie (tonnes) [19].
- Table 1.3. Profil des émissions de mercure provenant de sources anthropiques (fractions des émissions totales)[42].
- Table 2.1. Principaux déversement accidentels d'hydrocarbures par des navires-citernes en Méditerranée ( $> 700$  tonnes) 1990-2005 [34].
- Table 2.2. Solubilité des hydrocarbures pétroliers dans l'eau distillée [38].
- Table 3.1. Coordonnées GPS des sites d'échantillonnage.
- Table 4.1. Résultats d'analyse des beachrocks.
- Table 4.2. Concentration de Mercure dans certaines régions du monde et comparaison.
- Table 4.3. Classification de Müller [116].
- Table 5.1. Concentration des hydrocarbures totaux par station d'échantillonnage en ppm.
- Table 5.2. Comparaison de la concentration des hydrocarbures totaux dans les sédiments de la présente étude avec les estuaires et les régions côtières de sites sélectionnés à travers le monde

# Table des matières

<b>1</b>	<b>Mercure dans l'Environnement et Toxicologie.</b>	<b>20</b>
1.1	Introduction . . . . .	20
1.2	Le mercure . . . . .	21
1.2.1	Les composés du mercure . . . . .	21
1.2.2	Les composés inorganiques du mercure . . . . .	22
1.2.3	Les composés organiques . . . . .	22
1.2.4	Le mercure élémentaire de l'atmosphère. . . . .	23
1.2.5	Le méthylmercure. . . . .	23
1.2.6	Spéciation du mercure. . . . .	24
1.3	Les sources du mercure. . . . .	25
1.3.1	Sources naturelles du mercure . . . . .	25
1.3.2	Sources anthropiques du mercure. . . . .	26
1.3.3	Le cycle biogéochimique du mercure. . . . .	28
1.4	Production et utilisation du mercure . . . . .	29
1.4.1	Le monde minier du mercure . . . . .	29
1.4.2	Utilisation du Mercure dans le monde . . . . .	33
1.4.3	Utilisation du mercure en Algérie . . . . .	33
1.4.4	Principales utilisations du mercure . . . . .	34
1.4.5	Pollutions historiques liées à l'exploitation de la filière "mercure" . . . . .	34
1.5	Mercure dans l'Environnement . . . . .	35
1.5.1	Espèces du mercure et transformation dans l'atmosphère . . . . .	35
1.5.2	Espèces du mercure et transformation en milieu aquatique. . . . .	37
1.5.3	Rejets du Mercure dans l'environnement. . . . .	39
1.5.4	Rejets locaux - effets planétaires . . . . .	39
1.5.5	Rejets du mercure dans l'eau. . . . .	40
1.5.6	Voies de pénétration du mercure vers -et dans- l'environnement (milieu aquatique). . . . .	40
1.5.7	Persistance du mercure dans l'environnement. . . . .	41

1.5.8	Circulation du mercure dans et entre les compartiments de l'environnement. . . . .	41
1.6	Toxicologie. . . . .	42
1.6.1	Le Méthylmercure. . . . .	44
1.6.2	Le mercure élémentaire et les composés inorganiques du mercure. . . . .	44
1.6.3	Effets du mercure en fonction du niveau d'exposition. . . . .	45
1.7	Effet du mercure sur l'environnement. . . . .	46
1.7.1	Accumulation du mercure dans les réseaux trophiques. . . . .	46
1.7.2	Bioaccumulation et bioamplification . . . . .	47
1.7.3	Ecosystèmes vulnérables. . . . .	48
1.7.4	Intoxication au méthylmercure dans la baie de Minamata au Japon. . . . .	48
1.7.5	Conclusion. . . . .	49
<b>2</b>	<b>Les Hydrocarbures et Toxicologie.</b>	<b>50</b>
2.1	Introduction . . . . .	50
2.2	Les hydrocarbures pétroliers dans le milieu marin . . . . .	51
2.3	Nature et origine des hydrocarbures . . . . .	51
2.3.1	Pétroles bruts . . . . .	51
2.3.2	Produits raffinés . . . . .	54
2.4	Les deux types de pollution par les hydrocarbures . . . . .	54
2.4.1	Pollution provoquées par l'activité humaine . . . . .	54
2.5	Comportement et devenir des hydrocarbures dans le milieu naturel. . . . .	57
2.5.1	Evaporation . . . . .	57
2.5.2	Dissolution . . . . .	58
2.5.3	Emulsification . . . . .	60
2.5.4	Sédimentation . . . . .	60
2.5.5	Oxydation . . . . .	61
2.5.6	Biodégradation . . . . .	61
2.5.7	Pénétration dans les chaînes alimentaires. . . . .	62
2.6	Généralités sur l'effet biologique de la pollution des mers par les hydrocarbures. . . . .	62
2.6.1	Effets immédiats . . . . .	63
2.6.2	Effets à long terme . . . . .	65
2.7	Effet sur la santé . . . . .	66
2.7.1	Généralités . . . . .	67
2.8	Toxicologie Aiguë . . . . .	67
2.9	Toxicologie Chronique . . . . .	68
2.9.1	Effets systémiques . . . . .	68

2.9.2	Toxicité cutanée (en dehors de la cancérogenèse) . . . . .	68
2.10	Effets sur la reproduction et le développement . . . . .	68
2.10.1	Chez l'homme . . . . .	68
2.10.2	Chez l'animal . . . . .	69
2.11	Cancérogénicité . . . . .	69
2.11.1	Chez l'homme . . . . .	69
2.11.2	Chez l'animal . . . . .	69
2.12	Absorption / Métabolisme / Elimination . . . . .	71
2.12.1	Absorption . . . . .	71
2.12.2	Le métabolisme . . . . .	72
2.12.3	Elimination . . . . .	73
2.13	Effet de la pollution par les hydrocarbures sur les activités de pêche et mariculture . . . . .	73
2.14	Effet de la pollution par les hydrocarbures sur les activités sociales et éco- nomiques . . . . .	73
2.15	Conclusion . . . . .	74
<b>3</b>	<b>Présentation du Golfe d'Arzew et Echantillonnage</b>	<b>75</b>
3.1	Description de la zone d'étude . . . . .	75
3.1.1	Situation géographique . . . . .	75
3.1.2	Les grands traits sédimentologiques du golfe d'Arzew . . . . .	77
3.1.3	Circulation générale des eaux dans le bassin méditerranéen . . . . .	77
3.1.4	Principales pressions anthropiques le long des côtes Algériennes et du golfe d'Arzew particulièrement. . . . .	79
3.1.5	Principales sources de pollution dans le golfe d'Arzew . . . . .	80
3.2	Les Beachrocks ou "Grès de plage" . . . . .	81
3.3	Du sédiment à la roche :la Diagenèse . . . . .	83
3.3.1	Les facteurs de la diagenèse . . . . .	83
3.3.2	Les facteurs biologiques . . . . .	83
3.3.3	Les facteurs physiques . . . . .	83
3.3.4	Les facteurs chimiques :concrétions, cémentation, lithification . . . . .	84
3.3.5	Diagenèse des beachrocks . . . . .	84
3.3.6	Les beachrocks du golfe d'Arzew . . . . .	89
3.4	Planification d'une campagne d'échantillonnage pour l'analyse des hydro- carbures totaux . . . . .	90
3.5	Approches d'échantillonnage . . . . .	91
3.5.1	Échantillonnage ciblé . . . . .	92

3.5.2	Types d'échantillons . . . . .	92
3.5.3	Paramètres d'analyse . . . . .	92
3.5.4	Lavage des équipements d'échantillonnage . . . . .	92
3.5.5	Echantillonnage et situation géographique . . . . .	93
<b>4</b>	<b>Dosage du Mercure total et interprétation des résultats.</b>	<b>94</b>
4.1	Dosage du $SiO_2$ . . . . .	94
4.1.1	Préparation de l'échantillon . . . . .	94
4.1.2	Principe de la méthode . . . . .	95
4.1.3	Réactifs et matériel . . . . .	96
4.1.4	Protocole Opérateur . . . . .	96
4.1.5	Résultats . . . . .	97
4.1.6	Références . . . . .	97
4.2	Dosage du $Al_2O_3$ . . . . .	97
4.2.1	Préparation de l'échantillon . . . . .	98
4.2.2	Principe de la méthode . . . . .	98
4.2.3	Principe du dosage . . . . .	98
4.2.4	Réactifs et matériel . . . . .	98
4.2.5	Protocole Opérateur . . . . .	100
4.2.6	Résultats . . . . .	101
4.2.7	Références . . . . .	101
4.3	Dosage du $CaCO_3$ . . . . .	101
4.3.1	Réactifs et matériels . . . . .	101
4.3.2	Protocole Opérateur . . . . .	102
4.3.3	Calcul du pourcentage de $CaCO_3$ . . . . .	102
4.3.4	Interférences . . . . .	103
4.3.5	Résultats . . . . .	103
4.3.6	Références . . . . .	103
4.4	Dosage du mercure total et discussion . . . . .	103
4.4.1	Choix de la méthode . . . . .	103
4.4.2	Principe de fonctionnement dans l'ICP-MS . . . . .	104
4.4.3	Préparation de l'échantillon . . . . .	106
4.4.4	Réactif . . . . .	106
4.4.5	Instruments et équipements . . . . .	107
4.4.6	Préparation de la solution à analyser . . . . .	107
4.4.7	Protocole d'analyse . . . . .	108
4.4.8	Résultats . . . . .	109
4.4.9	Interprétation des résultats et comparaison . . . . .	109

---

4.4.10	Le $SiO_2$ . . . . .	109
4.4.11	Le $Al_2O_3$ . . . . .	111
4.4.12	Le $CaCO_3$ . . . . .	111
4.4.13	Le Mercure Total . . . . .	115
4.4.14	L'évaluation de la pollution par l'indice de géo-accumulation "L'indice de Müller" . . . . .	117
4.4.15	Conclusion . . . . .	119
<b>5</b>	<b>Dosage des hydrocarbures totaux et discussion</b>	<b>131</b>
5.1	Principe général de la méthode . . . . .	131
5.1.1	Réactifs . . . . .	132
5.2	Procédure d'analyse. . . . .	133
5.2.1	Préparation des échantillons. . . . .	133
5.2.2	Détermination du poids sec. . . . .	133
5.2.3	Minéralisation de la matrice sédimentaire. . . . .	134
5.2.4	Extraction des hydrocarbures pétroliers. . . . .	134
5.2.5	Le dosage par fluorescence-UV. . . . .	134
5.2.6	Conclusion. . . . .	137

# Introduction

Hormis l'utilisation large du mercure, dans différents domaines, et son indispensabilité pour de nombreuses industries stratégiques, il constitue un élément polluant majeur de l'environnement. Par sa toxicité confirmée pour la santé humaine et sa capacité de bioaccumulation et bioamplification, il suscite remarquablement l'intérêt des chercheurs et des scientifiques du monde. On ne cesse d'exploiter cette filière à fin de mieux comprendre le comportement de ce dernier dans les différents compartiments de l'environnement et ses dangers pour la faune et la flore.

L'Algérie compte parmi les pays les plus concernés par la pollution mercurielle. Jusqu'à un temps récent, elle était le deuxième producteur de mercure au monde après l'Espagne. Le mercure émis par l'industrie du chlore-alcali et l'industrie du raffinage, ainsi que les stocks dans les anciennes installations, constituent une source de pollution préoccupante et alarmante.

C'est lors d'un stage de fin d'étude (Master) au sein de l'unité de production de chlore de Mostaganem qui utilise le procédé d'électrolyse à cathode de mercure, où il était question de suivre la production du chlore et l'émission de mercure, que l'idée d'évaluer la pollution mercurielle a germé. Au niveau de l'unité de Mostaganem ; en plus de l'ancienneté de l'usine et la vétusté du matériel qui n'était autre qu'une industrie annexe de l'industrie du papier ; les effluents étaient rejetés directement dans l'eau de mer du golf d'Arzew sans aucun traitement préalable, sauf une décantation.

Le golf d'Arzew abrite le plus grand port pétrolier d'Afrique du Nord, avec de nombreux complexes pétrochimiques, chimiques et gaziers.

Il est aussi le point de rejet de nombreux Oueds et effluents municipaux qui charrient différents polluants. Le trafic maritime et la pêche sont caractéristiques du golf d'Arzew, ainsi la forte densité en population durant la saison estivale en raison des belles plages de cette partie du littoral Algérien.

Sachant que l'eau de mer est un milieu continu dont la surveillance de pollution prend beaucoup de temps et est facteur de plusieurs éléments ; nous avons opté pour le dosage du mercure total dans les sédiments superficiels de la zone intertidal sur une distance de 25 km, à fin d'évaluer le degré de pollution mercurielle dans le golf d'Arzew. Les sédiments

sont connus pour être un réservoir de métaux lourds et bon indicateur de pollution.

Les sédiments choisis étaient des grès de plage ou " beachrocks " en Anglais (terminologie utilisée aussi en langue Française). Se sont des roches qui se forment sur la plage, dans la zone de balancement des marrés et ils ont la particularité d'être en contact avec l'air, l'eau et le sol. Lors de leur formation, ces roches piègent les métaux lourds. Dans notre cas nous sommes intéressés au mercure.

Le problème capital que nous avons rencontré dans notre travail, était l'identification des grès de plage. La littérature ne fait référence à aucune étude d'identification de ce type de formation sur les côtes Algériennes. De plus, les géomorphologues et les géologues donnent plusieurs aspects morphologiques de la roche selon la région d'étude. Cette ambiguïté concernant ce type de roche, nous a poussé à mener un travail de géologue et oser dire que pour la première fois ; des " beachrocks " ont été identifiées sur les côtes Algériennes. Ceci confère un aspect pluridisciplinaire à notre travail de thèse. Les roches ont fait l'objet de dosage de  $SiO_2$ ,  $CaCO_3$  et  $Al_2O_3$  afin de mieux illustrer leurs conditions de formation. Les grès de plage ont été ramassés selon la disponibilité et ceci à cause de leur formation peu fréquente en Méditerranée par rapport à l'Océan.

Afin d'obtenir des résultats avec un certain degré de précision, nous avons utilisé la plus récente technique de dosage du mercure qui est la spectrométrie de masse couplée à un plasma inductif (ICP-MS) en se basant sur une méthode de référence qui est l'ISO 16772-NA.

Pour mettre en évidence les mécanismes de pollution des sédiments dans la zone côtière, nous avons dû recourir à l'utilisation de l'indice de Müller, après dosage de mercure total dans les roches. Les fortes teneur de mercure dans les roches allant de 1.13 à 5.01  $\mu g.g^{-1}$ , et l'appartenance de l'indice de géo-accumulation à la classe 5 (sévèrement pollué), n'avaient comme origine principal et direct que l'activité anthropique local, régional et mondial, avec comme mobile fondamental ; la circulation des eaux de surface en Méditerranée.

Cependant, les fortes concentrations de mercure dans les roches et le degré de pollution élevé par rapport à l'indice de Müller ne sont que la conséquence directe d'une présence importante de mercure dans l'eau de mer du golf d'Arzew et pendant la période de formation des beachrocks.

Il est toutefois important de noter la présence de débris de la civilisation contemporaine dans nos grès de plage ; ceci est témoin du jeune âge de nos roches. Ce travail sur la pollution par le mercure a été publié dans *les travaux de l'institut scientifique de Rabat* sous l'intitulé "MERCURY POLLUTION IN BEACHROCKS FROM THE ARZEW GULF (WEST OF ALGERIA)"

Etant donné l'approche pluridisciplinaire de la thèse, l'étude des roches de plages

connues sous le nom de " beachrocks " a été approchée du côté géochimique. Afin de démontrer la relation entre le contexte de formation de ces derniers et le milieu marin, tout en prenant en compte les phénomènes de pollution mondiaux, en l'occurrence le réchauffement climatique, On est arrivé à démontrer la probable remobilisation des éléments polluants à partir des roches étudiées et ceci par rapport à l'acidité de l'eau de mer accentuée par l'absorption du  $CO_2$  par les océans et les rejets d'effluents acides ; ainsi ce résultat a été ponctué par une publication dans *Journal of Chemistry and Biochemistry*, Vol. 1 No. 1, December 2013, sous l'intitulé : "A NOTE ON REMOBILIZATION OF HEAVY METALS FROM BEACHROCKS TO COSTAL WATER AS CONSEQUENCE OF SEA WATER ACIDIFICATION"

A fin de corroborer les résultats trouvés concernant la pollution mercurielle et mettre en évidence la pollution des sédiments et des eaux, l'étude de transfert de polluant (mercure) de l'écosystème marin vers l'animal a été étudiée (potentiellement vers le genre humain). La bio-surveillance a été utilisée comme méthode de suivie et de détection. La concentration de mercure dans la matière fécale d'oiseaux marin de genre bien déterminé (régime alimentaire en relation avec la zone intertidale) à été exploitée en utilisant les techniques de dosage conventionnelles et les standards pour la protection de l'espèce animal. Les résultats obtenus et comparés se sont révélés de très grande importance et intérêt ; d'autant plus qu'aucune étude similaire n'a été menée auparavant dans ce contexte. Cette dernière étude a fait l'objet de publication dans *Journal of Environment Pollution and Human Health*, 2014, Vol. 2, No. 1, 7-11, sous l'intitulée : "BIO-MONITORING OF TRACE MERCURY USING SEABIRDS' DEJECTIONS FROM ARZEW GULF : A POTENTIAL RISK FOR HUMAN HEALTH"

Lors de la campagne d'échantillonnage des grès de plage, une constatation visuelle nous a attiré. Des plaques à l'allure huileuse se jetaient sur la surface des plages. Vu la proximité de notre zone d'étude avec les raffineries et les industries chimiques et pétrochimiques de la plate forme industrielle d'Arzew, d'o l'idée d'inspecter la pollution par les hydrocarbures pétroliers des sédiments de surface de ce golf a jaillit.

Des échantillons de sédiments de surface (0-10 cm) dans huit différentes stations le long du golf d'Arzew (*entre Mostaganem et Marsat El Hadjadj*) ont été collectés mensuellement, afin de constituer un échantillon homogène par stations et mesurer la concentration des hydrocarbures totaux.

La spectrométrie ultraviolette à fluorescence à été utilisée comme moyen d'analyse. Les résultats obtenus varient de 1773.5 à 7091.4 ppm. Ces concentrations élevées par rapport à d'autres côtes et régions dans le monde sont la conséquence des différents rejets industriels, des apports fluviaux, le trafic maritime ainsi que la circulation des eaux de

surface. Ce travail a fait l'objet d'un article de recherche qui a été publié dans *Journal of Chemical and Pharmaceutical Research* 2013, 5(4) :387-392 .

Les constatations visuelles nous ont mené vers d'autres types de pollution, en l'occurrence la pollution plastique. Les débris plastiques ont un impact environnemental et économique significatif sur le système marin, la détermination de l'abondance des débris plastiques sur les plages et précisément dans les sédiments de la zone intertidal sont d'une importance conséquente pour la surveillance et la compréhension de la dégradation de ces derniers ainsi que leur impact sur la faune et la flore marine. Dans ce contexte On a contribué à l'évaluation de la présence des débris plastiques dans les sédiments de surface de la baie d'Arzew en mettant en IJuvre une technique innovée. Les résultats de recherche ont été ponctués par une publication dans *American Journal of Marine Sciences*, 2013, Vol. 1, No. 1, 28-32 sous l'intitulé : "ABUNDANCE OF PLASTIC DEBRIS IN INTERTIDAL SURFACE SEDIMENTS FROM ARZEW GULF (WESTERN ALGERIA)"

Dans notre travail de thèse, le premier chapitre comporte une étude bibliographique sur les différentes formes de mercure présentes dans l'environnement, leur toxicité et le cycle biogéochimique. Les principales sources naturelles et anthropiques du mercure sont décrites, tout en passant en revue, les utilisations du mercure et stocks en Algérie et en Méditerranée.

Le deuxième chapitre comporte une description des hydrocarbures pétroliers et leur comportement dans l'environnement (milieu marin). La toxicologie et l'impact des hydrocarbures sur la faune et la flore, ainsi que l'espèce humaine (principalement les hydrocarbures aromatiques polycycliques) a été exposé.

Le troisième chapitre contient une description détaillée du golf d'Arzew ; d'un point de vue géographique, sédimentologique et environnemental ; tout en identifiant les différentes sources de pollution et rejets dans ce golf. La circulation des eaux de surface dans le golf a fait aussi l'objet d'une description détaillée. Dans ce même chapitre, une grande partie a été consacrée aux grès de plage et leur diagenèse avec une description géomorphologique. Les positions géographiques des stations d'échantillonnage des grès de plage ainsi que des sédiments de surface pour le dosage des hydrocarbures y figurent aussi. Le protocole d'échantillonnage pour l'analyse des hydrocarbures pétroliers a été détaillé.

Dans le quatrième chapitre, On décrit les différents protocoles d'analyse ainsi que les résultats de dosage pour le mercure. On exploite les résultats en utilisant l'indice de géo-accumulation de Müller et on avance une interprétation des résultats en prenant compte des différents facteurs intervenants, notamment les sources de pollution et la circulation des eaux de surface.

Dans le cinquième chapitre, on définit le protocole d'analyse des hydrocarbures pétro-

liers et les résultats obtenus. Une interprétation est donnée tout en comparant les résultats avec d'autres régions et côtes du monde.

Les articles sur la remobilisation des métaux lourds à partir des roches de plages, ainsi le transfert du mercure et la bio-surveillance ont été intégrés tous juste après le quatrième chapitre. L'article sur l'abondance des débris plastique est intégré après le cinquième chapitre.

# Chapitre 1

## Mercure dans l'Environnement et Toxicologie.

### 1.1 Introduction

Le mercure est un métal dont la toxicité est reconnue depuis l'Antiquité, c'est Aristote qui a fait mention pour la première fois de ce métal lourd blanc de couleur argenté, que l'on amalgamait alors d'autres métaux. On s'en servait également dans la préparation d'onguents et de produits cosmétiques. Doté d'un éclat brillant, à la couleur argent, il a la particularité de se présenter sous forme liquide à température ambiante. Aujourd'hui, ses effets toxiques sur la santé humaine ne sont plus contestés, surtout en ce qui concerne la forme organique du mercure : le méthylmercure. De nombreux rapports incitent à la prudence et surtout à la limitation de la consommation de certains poissons du début de la grossesse jusqu'à la fin de l'allaitement et chez les enfants interdit en France pour les thermomètres médicaux, toujours utilisé dans la production du chlore et l'amalgame dentaire, le mercure toxique pour l'homme et la nature, a laissé et continue de laisser des traces dans notre environnement [1].

Les métaux lourds sont donc des composants indispensables de notre Terre et de tout ce qui s'y développe. Ils sont présents partout et dans tout. L'homme utilise également les métaux lourds, il les extrait, les raffine, les enrichit et les convertit en des formes chimiques qui peuvent souvent se montrer plus solubles que les formes naturelles. Par l'intermédiaire de l'air, des déchets ménagers et industriels, des déjections animales et des engrais, notre environnement s'est trouvé enrichi d'une série de métaux lourds qui ne possèdent plus leur stabilité originelle. A long terme, dans le sol, ces métaux retrouveront des liaisons stables, quasi insolubles, mais en attendant, les substances en question resteront dans la chaîne alimentaire. Les métaux lourds deviennent plus vite insolubles dans les sols riches en argile, d'un pH élevé, à forte teneur en phosphates, carbonates ou sulfures, ainsi que

dans les humus. Autrement dit, les plantes qui poussent sur ces sols affichent rarement une importante concentration en métaux lourds. Mais tous les métaux et toutes les plantes ne réagissent pas de la même façon.

A titre d'exemple, le mercure est un métal lourd hautement toxique. Bien que présent naturellement dans l'environnement, ce métal est aujourd'hui principalement émis par des activités humaines. Le mercure est en dehors du Francium, le seul métal liquide à température ordinaire. Cet élément soulève de grandes préoccupations en matière de protection de l'environnement en raison de sa forte toxicité pour la plus part des êtres vivants. Le mercure est un métal de couleur argentée qui est utilisé depuis l'antiquité pour de multiples applications. Les chinois s'en servaient dans des élixirs d'immortalité, tandis que les hindous le conseillaient comme aphrodisiaque. En Amérique du Nord, certaines communautés antillaises et hispanophones y ont encore recours à des fins esthétiques, médicinales et religieuses.

Le mercure est un contaminant majeur de l'Environnement, rejeté dans les égouts il va polluer les eaux et les cours d'eau. Après l'incinération des déchets, il sera diffusé dans l'air ou, encore, après son enfouissement, il va polluer les nappes souterraines. Le mercure métallique peut être transformé par les bactéries présentes dans le fond des lacs, des rivières et dans les boues des usines de traitement des eaux usées en une forme organique encore plus toxique : le méthylmercure.

La consommation de poisson contaminé est la source principale d'exposition au mercure organique. Quant au mercure (Hg), ses principales applications se situent dans l'industrie pharmaceutique. Il sert aussi de catalyseur dans la fabrication des plastiques, l'industrie du chlore, industrie pétrochimique et raffinage et entre dans la composition de divers appareils de mesure ou de régulation. Ces métaux sont surtout toxiques sous la forme d'ions de sels solubles, mais les liaisons alkyl-mercure et le mercure gazeux sont aussi très dangereux.

## 1.2 Le mercure

### 1.2.1 Les composés du mercure

Il existe de nombreux composés mercuriels mais le suivi réglementaire des rejets de mercure dans l'environnement n'inclut pas d'obligation quant à des mesures des espèces rejetées. Mais peu de données sont disponibles sur le sujet. Les composés mercuriels fréquemment rencontrés dans l'industrie (oxyde, chlorure, sulfate et sulfure) sont particuliè-

rement pris en compte. Les composés organomercuriels (mercure organique) dans lesquels le mercure est directement lié à un atome de carbone par une liaison covalente sont rarement utilisés de façon industrielle [2].

Le mercure élémentaire est quasiment insoluble dans l'eau. Cependant, la solubilité des composés organiques est variable, tous sont plus ou moins solubles. La solubilité des composés du mercure inorganique est très variable : des composés comme le chlorure mercurique sont solubles, le sulfure mercurique est complètement insoluble [3]. Le sulfure mercurique (ou cinabre) est le principal constituant des minerais du métal [2]. Les minerais exploités contiennent de 0.5 à 5 % de Hg selon Vignes et al et de 0.1 à 3 % sur les métaux non ferreux [4].

### 1.2.2 Les composés inorganiques du mercure

Les composés inorganiques du mercure comprennent le sulfure de mercure ( $\text{HgS}$ ), l'oxyde de mercure ( $\text{HgO}$ ) et le chlorure de mercure ( $\text{HgCl}_2$ ). Ces composés sont également appelés sels de mercure. La plupart des composés inorganiques du mercure se présentent sous forme de poudre ou de cristaux blancs, sauf le sulfure de mercure, qui est rouge et qui vire au noir après exposition à la lumière. Certains sels de mercure (comme le  $\text{HgCl}_2$ ) sont suffisamment volatils pour être présents à l'état gazeux dans l'atmosphère. Cependant, la solubilité de ces composés gazeux inorganiques (ioniques) du mercure dans l'eau et leur réactivité chimique font qu'ils se déposent beaucoup plus rapidement, à partir de l'atmosphère, que le mercure élémentaire ; leur durée de vie dans l'atmosphère est donc beaucoup plus courte que celle du mercure élémentaire à l'état gazeux [5, 6].

### 1.2.3 Les composés organiques

Le mercure, combiné au carbone, donne des composés dits "composés organiques du mercure" ou "composés organomercuriels". Le mercure peut former un grand nombre de composés organiques (p. ex. le diméthylmercure, le phénylmercure, l'éthylmercure et le méthylmercure). Cependant, le composé le plus courant dans l'environnement, et de loin, est le méthylmercure. Comme les composés inorganiques du mercure, le méthylmercure et le phénylmercure existent tous deux sous forme de sels (p. ex. le chlorure de méthylmercure ou l'acétate de phénylmercure). A l'état pur, la plupart des formes de méthylmercure et de phénylmercure sont des solides cristallins. Le diméthylmercure, cependant, est un liquide incolore [7].

#### 1.2.4 Le mercure élémentaire de l'atmosphère.

Le mercure élémentaire de l'atmosphère peut être transformé en mercure inorganique ; cela constitue un important mécanisme de dépôt des émissions de mercure élémentaire [8]. Comme le mercure est un élément, il ne peut être décomposé en substances inoffensives. Il peut passer d'un état à un autre ou d'une espèce à une autre pendant son cycle, mais sa forme la plus simple est le mercure élémentaire, qui en soi est nocif pour l'homme et l'Environnement. Une fois libéré dans la biosphère à partir de minerais, de combustibles fossiles ou de gisements minéraux de la croûte terrestre, le mercure peut être très mobile et circuler entre la surface de la Terre et l'atmosphère. On pense que les sols superficiels, les étendues d'eau et les fonds sédimentaires sont les principaux puits de mercure dans la biosphère [9].

#### 1.2.5 Le méthylmercure.

Le méthylmercure est le composé organique du mercure le plus couramment généré à partir d'autres formes du mercure par les micro-organismes et les processus naturels. Il est particulièrement préoccupant car il peut se concentrer (par bioaccumulation et bioamplification) dans les tissus de nombreux poissons comestibles d'eau douce ou d'eau salée ainsi que dans les tissus des mammifères marins, où il peut atteindre des concentrations des milliers de fois supérieures à celles enregistrées dans le milieu aquatique [6].

Le méthylmercure peut être formé dans l'Environnement par métabolisation microbienne (processus biotiques) ou par des processus chimiques où n'intervient aucun organisme vivant (processus abiotiques). Toutefois, on pense généralement que le méthylmercure est essentiellement formé dans la nature par des processus biotiques. A l'heure actuelle, on ne connaît pas d'importantes sources anthropiques (c.-à-d. liées à l'activité humaine) directes de méthylmercure, mais l'on sait qu'il y en a eu dans le passé. Cependant, les rejets anthropiques contribuent indirectement à la présence de méthylmercure dans l'environnement via la transformation d'autres formes de mercure en méthylmercure.

On peut citer comme exemples des rejets directs de composés organiques du mercure ; le cas d'empoisonnement au méthylmercure survenu à Minamata (Japon) dans les années 1950 lorsque des sous-produits organomercuriels de la fabrication industrielle d'acétaldéhyde ont été rejetés dans la baie du même nom, de même que les empoisonnements, en Iraq, consécutifs à l'utilisation de grains de blé traités avec un produit contenant des composés organiques du mercure pour fabriquer du pain. En outre, des recherches récentes ont montré que du méthylmercure peut être libéré directement par les décharges municipales

et par les stations d'épuration mais l'importance globale de ces sources demeure encore incertaine [10].

### 1.2.6 Spéciation du mercure.

Les différentes formes du mercure comme le mercure élémentaire en phase vapeur, le méthylmercure ou le chlorure de mercure sont communément appelées "espèces". Comme on l'a mentionné plus haut, les principaux groupes d'espèces du mercure sont le mercure élémentaire, ainsi que les formes inorganiques et organiques du métal. Le terme "spéciation" désigne la répartition des quantités de mercure entre les différentes espèces [11].

La spéciation joue un rôle important dans la toxicité du mercure et dans l'exposition des organismes vivants à cet élément. Elle peut avoir une influence sur :

- La disponibilité physique pour l'exposition - si le mercure est fortement lié à une matière non absorbable, il ne peut pas être intégré facilement (p. ex. au sang de l'organisme exposé).
- Le transport à l'intérieur de l'organisme vers les tissus sur lesquels s'exercent les effets toxiques du mercure - par exemple, le passage du mercure à travers la membrane intestinale ou la barrière hémato-encéphalique ;
- La toxicité du mercure (en partie pour les raisons ci-dessus) ;
- L'accumulation, la biomodification et la détoxification du mercure dans les tissus, ainsi que son excrétion ;
- La bioamplification du mercure à mesure qu'il monte dans la chaîne alimentaire (facteur important, surtout dans le cas du méthylmercure) [11].

La spéciation a aussi un effet sur le transport du mercure dans et entre les compartiments de l'environnement, notamment l'atmosphère et les océans. Par exemple, l'espèce est un facteur déterminant en ce qui concerne la distance que le mercure peut parcourir à partir de sa source d'émission dans l'air. Le mercure adsorbé sur des particules et les composés ioniques du mercure seront déposés sur le sol et dans l'eau à proximité de leur source (transport d'échelle locale ou régionale), tandis que le mercure élémentaire en phase vapeur sera transporté à l'échelle de l'hémisphère ou de la planète, ce qui fait des émissions de mercure un problème pour le monde entier.

Un autre exemple de l'importance de la spéciation est le phénomène de " l'appauvrissement du mercure au lever du soleil polaire ", dans lequel la transformation du mercure élémentaire en mercure divalent s'intensifie avec l'accroissement de l'activité solaire et avec la présence de cristaux de glace, ce qui entraîne une hausse substantielle du dépôt de mercure pendant une période de trois mois (approximativement de mars à juin), [12].

De plus, la spéciation revêt une grande importance en ce qui concerne la possibilité de réduire les émissions de mercure dans l'atmosphère. Par exemple, les émissions de composés inorganiques du mercure (tels que le chlorure de mercure) sont capturées relativement avec une bonne efficacité par certains dispositifs anti-pollution (comme les dépoussiéreurs par voie humide), tandis que la plupart des dispositifs anti-pollution parviennent mal à piéger le mercure élémentaire [13].

### 1.3 Les sources du mercure.

Largement diffusé dans la nature, certes à des teneurs très faibles, le mercure est un métal ubiquiste. L'homme n'est pas le seul responsable de l'introduction du mercure dans l'environnement car la nature elle-même y contribue de manière importante. La pollution physique de l'environnement par du mercure métallique est extrêmement limitée ; en réalité, la pollution est essentiellement due à la phase gazeuse qui va permettre le transfert dans l'espace et avec la matière.

Dans l'atmosphère terrestre, le mercure est présent surtout (90 %) sous sa forme élémentaire  $Hg^0$  ; en quantités beaucoup plus faibles se rencontrent le diméthylmercure et des dérivés mono- et diméthylés ; le mercure particulaire ne représenterait qu'environ 1 %. Ceci résulte de la grande volatilité du mercure [14]. Il est ardu de déterminer la part du mercure naturel et du mercure anthropique dans les cycles naturels. Certaines études semblent reconnaître que le ratio probable serait de 40 % d'origine naturelle et de 60 % d'origine humaine [15, 16].

#### 1.3.1 Sources naturelles du mercure

La plupart des roches et des sols contiennent du mercure en quantités variables : l'érosion et l'altération des roches et des sols, sous l'effet de la lumière, de la température et des précipitations, favorisent la libération du mercure (environ 600 t/an). Les émissions issues des zones enrichies en mercure sont relativement modestes en comparaison avec celles qui proviennent de zones à faible teneur mais beaucoup plus vastes. Les plantes participent à ces phénomènes en absorbant du mercure qui est rejeté lors de leur décomposition. Par contre, les océans, qui contiendraient 300 milliards de tonnes de mercure (dont 99 % dans les sédiments marins) seraient responsables de l'émission annuelle de 800 à 1000 t dans l'atmosphère. Il faut aussi compter avec les apports naturels : en Italie, le Tibre déverserait chaque année dans la Méditerranée, 14 tonnes de mercure. Les autres émissions naturelles proviennent des éruptions volcaniques qui contribueraient pour 40 %

(1000 t/an) des rejets naturels ou encore des feux de forêt et des excrétiions animales. Les eaux enrichies en mercure par des processus biologiques sont également des sources de dégazage. Selon certains auteurs, ces émissions naturelles pourraient être largement supérieures aux émissions d'origine anthropique, mais en réalité tous ces phénomènes sont très mal quantifiés : les évaluations varient entre 2 700 et 150 000 t/an [14].

### **1.3.2 Sources anthropiques du mercure.**

On pense immédiatement aux gisements de mercure dont l'exploitation conduit au dégazage des roches mises à découvert et au traitement des minerais de mercure. On peut ainsi avoir, dans les déchets de mines, formation de phases minérales secondaires plus solubles que celles des minerais. Il a été toutefois constaté, depuis quelques années la tendance à une baisse d'activité des exploitations minières de mercure dans certains pays. Mais ce ne sont pas les seuls gisements contenant du mercure, ceux d'or et d'argent et certains gisements de sulfures métalliques, de plomb, de cuivre, de zinc et d'antimoine par exemple, en contiennent également à des teneurs de 0.5 à 9 ppm. Leur exploitation produit du mercure comme sous-produit. Mais l'exploitation minière n'est pas la source essentielle de la pollution. Plus généralement, on distingue deux types de sources anthropiques, les sources ponctuelles et les sources diffuses. Les sources ponctuelles sont liées soit à la combustion de matière soit à la fabrication industrielle. La combustion des matières énergétiques fossiles représenterait de 54 % à 58 % des pollutions anthropiques.

Le charbon, le pétrole et ses dérivés, le gaz, auxquels il faut rajouter le bois, contiennent tous du mercure en des proportions variables. Leur combustion entraîne la libération sous forme gazeuse d'une grande partie du mercure contenu. Il peut ensuite, pour une part, se déposer dans les sols et les eaux. Une autre part reste dans les cendres qui peuvent constituer une source secondaire de pollution. Le charbon, dont la teneur en Hg est d'environ 0.21 ppm, pourrait être responsable de l'émission de 130 t/an aux Etats Unis. Bien que bénéficiant de systèmes de dépollution, la plupart des installations ne sont pas prévues pour récupérer le mercure. Le pétrole brut utilisé dans le chauffage industriel ou domestique contiendrait environ 3.5 ppm de Hg.

La combustion des gaz naturels peut libérer du mercure bien que les émissions industrielles soient filtrées mais les filtrats peuvent alors devenir des sources secondaires de pollution. Des émissions peuvent également être constatées lors de l'exploitation des produits pétroliers au niveau des puits de forage.

La deuxième source anthropique se trouve dans l'incinération des résidus (industriels,

municipaux, hospitaliers, boues) : à l'échelle mondiale, elle représente plus de 30 %. L'incinération des ordures ménagères produirait les trois quarts des émissions totales. Les autres sources bien connues sont les cimenteries (les calcaires contiennent de 0.02 à 2.3 ppm de Hg), l'industrie du chlore qui emploie le mercure dans l'électrolyse des saumures. D'une façon plus générale, il s'agit de toutes les activités qui utilisent le mercure et émettent, dans le milieu naturel, des rejets gazeux, liquides ou solides.

Les quantités de mercure libéré par les émissions liées à son utilisation directe sont en général inférieures à celles utilisées mais leur libération peut être retardée et engendrer des sources diffuses. Parmi les sources diffuses, on trouve bien entendu la rupture des thermomètres et des lampes, les rejets physiques des hôpitaux, des cabinets dentaires, de certains laboratoires. Il faut rajouter les émissions diffusées à partir de matériaux contaminés comme les briques des fours crématoires.

- Dans sa forme métallique ou inorganique, le mercure peut exister sous trois états d'oxydation notés  $Hg^0$  ou Hg(0) ;  $Hg^{1+}$  ou Hg(I) qui forme des sels et des complexes peu stables ;  $Hg^{2+}$  ou Hg(II) lié au soufre, à l'azote, à l'oxygène et aux halogènes.
- Le mercure élémentaire, de valence 0 ( $Hg^0$ ), liquide à température ambiante ( $-10^0$  à  $40^0C$ ), tel que nous le connaissons dans les thermomètres ou autres alcoomètres, est pratiquement inoffensif : on peut y plonger les mains sans risque - mais gare cependant aux bagues en or ! Si par mégarde il est ingéré par voie orale, il est rapidement éliminé dans sa quasi-totalité par les voies naturelles. Mais il possède une forte capacité à se combiner à d'autres métaux, notamment les alcalins et alcalino-terreux pour former des amalgames.

Il faut cependant se méfier de ce métal liquide, car il est très volatil et peut être aisément respiré. A température ambiante, il se transforme aisément en vapeur et par inhalation pénètre dans les poumons puis dans le sang. Il est alors transporté dans les différentes parties du corps, plus particulièrement dans le cerveau. La forme gazeuse est très nocive si elle est inhalée pendant de longues périodes. Cette grande volatilité est un des acteurs importants qui conditionnent les flux du mercure entre la croûte terrestre, l'atmosphère et les masses océaniques. Le mercure sous ses formes monovalente ( $Hg^{1+}$ ) et divalente ( $Hg^{2+}$ ) intervient dans la composition des sels mercurieux et mercuriques.

Le mercure divalent peut également exister sous forme ionique libre. Sous la forme ionisée, il peut pénétrer dans le corps par inhalation ou par voie cutanée et gagner le foie et les reins.

Les composés inorganiques du mercure ont pour cibles principales le système nerveux

central (forme métallique  $Hg^0$ ) et les reins (forme ionisée  $Hg^{2+}$ ). L'autre grande famille est celle du mercure organique, organométallique ou organo-mercuriel avec des degrés d'oxydation (I) ou (II). Dans ce cas, le mercure est combiné au carbone par une liaison covalente très forte. Le poids atomique élevé du mercure favorise la formation de dérivés stables avec le radical méthyle  $CH_3$ , pour former les dérivés mercuriels monométhylés et diméthylés.

Les dérivés monométhylés sont produits par des bactéries dans les sédiments et les eaux douces. Cette liaison forte leur confère une grande affinité pour les protéines, notamment pour les groupes thiols qui entrent dans la composition de nombreuses enzymes cellulaires. Parmi les dérivés diméthylés produits par des bactéries dans les sols, on trouve le chlorure de méthyle mercure, soluble dans les graisses. Tous ces dérivés sont donc extrêmement toxiques car leur insolubilité leur permet de franchir aisément les barrières cellulaires et placentaires. Le gros danger de l'ingestion de mercure organique résulte du phénomène de bioamplification dans la chaîne trophique. La bioamplification ou biomagnification est le phénomène par lequel les organismes vivants concentrent par absorption une substance à un niveau supérieur à celui auquel cette substance était présente dans le support absorbé.

Le mercure organique qui a déjà été absorbé et assimilé par un organisme vivant sera à nouveau ingéré par un autre organisme. Au fur et à mesure que l'on progresse dans la chaîne alimentaire, les concentrations de mercure augmentent. Cette bioaccumulation entraîne la bioamplification. Le coefficient d'amplification évolue entre 4 000 et 100 000. Le méthylmercure possède un fort potentiel de bioaccumulation. Ce phénomène représente le principal danger du méthylmercure, car à partir d'un milieu peu pollué, on peut aboutir à des concentrations extrêmement toxiques.

Une autre voie d'intoxication est celle de l'inhalation de certains dérivés organiques volatils comme le diméthylmercure. Pour les composés organiques, la neurotoxicité est prédominante. Un troisième type de présentation du mercure est la forme particulaire : des particules de matières organiques ou minérales, en suspension, peuvent servir de support au mercure ou à ses dérivés. Les échanges entre les différentes formes sont fréquents : le mercure change de valence par oxydation et la formation de composés organiques méthylés est facilitée par un pH acide et la présence de chlore et de soufre [17].

### 1.3.3 Le cycle biogéochimique du mercure.

En milieux aqueux, deux réactions chimiques essentielles sont en compétition : la réduction et la méthylation. La première favorise le recyclage atmosphérique, la seconde

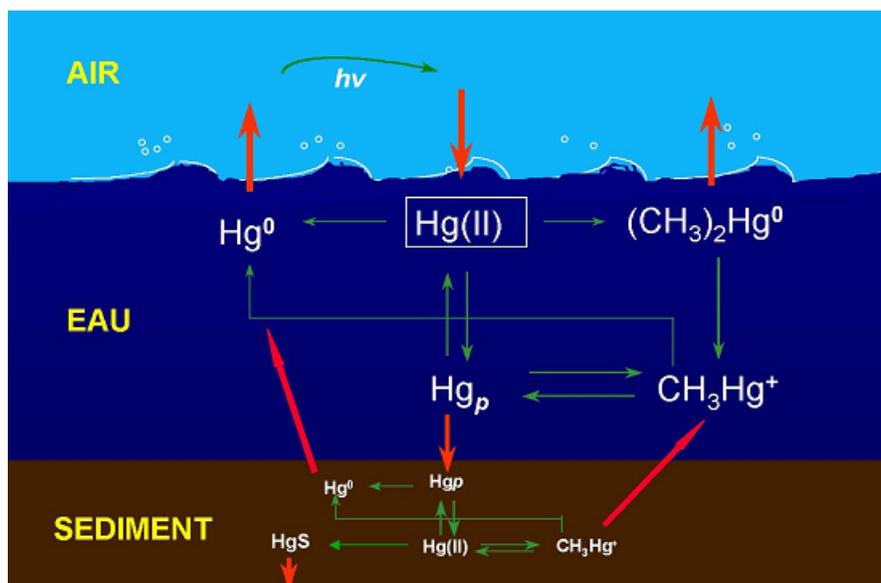


FIGURE 1.1 – Le cycle biogéochimique du mercure [22]

la bioaccumulation. Le mercure est émis dans l'atmosphère à la fois sous forme d' $Hg^0$  gazeux et de  $Hg(II)$  gazeux et particulaire. Les sources naturelles sont constituées par les sols et les roches mercurifères, le volcanisme et la biomasse, en particulier via des feux de forêt, et les émissions anthropogéniques directes.

Les 70 % de la surface de la planète couverts d'eau sont aussi source de mercure pour l'atmosphère. Les eaux de surface abritent la formation de  $Hg^0$  volatil par photoréduction et réduction enzymatique du  $Hg(II)$ . Les océans et mers côtières émettent dans l'atmosphère du mercure essentiellement sous forme de mercure élémentaire ( $Hg^0$ ).

La présence de mercure dans l'eau de pluie qui retombe sur les continents et la mer résulte à la fois de la solubilité de  $Hg$  dans l'eau, et de son oxydation et de son adsorption subséquente sur les aérosols. (voir ( figure 1.1)).

## 1.4 Production et utilisation du mercure

### 1.4.1 Le monde minier du mercure

Le district minier d'Almadén est la plus grande concentration de mercure du monde. Il a produit de plus de 8 millions de potiches (soit plus de 250 000 t métal), ce qui représente un tiers de la production de la planète. Au point de vue géologique, ce géant ne se présente pas comme les minéralisations épithermales habituelles car il est d'allure stratiforme. De ce fait, il n'a pas cessé d'intriguer les scientifiques, notamment des équipes associant étroitement géologues espagnols et français.

La thèse nancéenne historique de Francis Saupé (1973) qui fait toujours autorité, a été suivie par de nombreuses thèses de doctorat des universitaires espagnols. Avec les études récentes conjointes de Minas de Almadén et des universités de Castille La Mancha, d'Orléans et du Québec à Montréal, elles donnent aujourd'hui une connaissance extrêmement fine des phénomènes géologiques exceptionnels qui se sont déroulés à Almadén et du modèle de gisement qu'il représente [17].

Le district est situé près de Ciudad Real, dans la région de Castille La Mancha, à 300 km au sud de Madrid. On y distingue une mine principale (Almadén), trois mines de moindre tonnage (La Nuevo Concepcion, El Entredicho et Las Cuevas), diverses anciennes mines de plus faible tonnage et des indices. L'exploitation du mercure dans ce district remonte à la Préhistoire. Son histoire récente fut haute en couleurs et s'étale sur 2 000 ans sans interruption. Après quelques sursauts, la dernière mine vient de fermer définitivement [18].

Le palmarès des plus grandes mines de mercure du monde ne peut plus augmenter puisque ces mines sont fermées. Des "outsiders" peuvent un jour se mettre sur les rangs mais ils sont aujourd'hui encore loin du compte [17].

Les productions sont indiquées à la fois en tonnes métriques et (conformément à l'usage bien plus répandu) en potiches ou flasques.

Ce mot provient de l'espagnol frasco ; il désigne une bouteille en fer qui a été dimensionnée de façon à peser (pleine de mercure) trois arrobas castillanes. L'arroba était une unité de poids utilisée au Moyen-Âge par les Espagnols et les Portugais. Elle valait 11.502 kg. Son symbole était le fameux @ qui a été choisi pour les adresses Internet. Son origine est l'arabe [ar-roub]. Une potiche contient ainsi 34.5 kg de mercure pur. Sur le marché anglo-saxon, les cotations du mercure sont exprimées en US dollars par potiche de 76 livres (34.4736 kg) [17].

Bien que le mercure ne soit plus exploité dans la région méditerranéenne, alors qu'historiquement, cette région a représenté la source principale de mercure par extraction primaire dans le monde (Voir figure (1.2)). Jusqu'en 2003, l'Espagne et *l'Algérie* sont restés deux des quatre plus importants producteurs mondiaux, fournissant environ la moitié de l'offre globale en mercure. Au cours des années 80 et 90, la Slovénie, l'Italie et la Turquie ont aussi été des producteurs importants. A présent, la Chine et le Kyrgyzstan sont les deux principaux producteurs primaires de mercure [19].

Les mines de Slovénie et d'Algérie ont cessés les opérations du fait de difficultés économiques et techniques, alors que d'autres comme la mine d'Almadén en Espagne ont subi des pressions internationales grandissantes au regard des pollutions par le mercure,

entraînant finalement leur fermeture (en 2004 pour Almaden).

Le mercure est aussi obtenu en récupérant celui-ci au sein d'usines de chlore-alcali, ainsi que lors des exploitations minières des métaux non ferreux, tel que le Zinc, le Cuivre, le plomb, l'or et l'argent. Au Maroc environ 1 tonne par an de mercure est obtenue en tant que produit dérivé de l'épuration de l'argent. De plus, le mercure est récupéré de la purification du gaz naturel dans quelques pays méditerranéens comme l'Algérie, la Croatie, l'Égypte et la Lybie, dans la mesure où le gaz naturel contient du mercure en trace [19].

TABLE 1.1 – Stocks de mercure dans les pays méditerranéens [19].

Pays	Stocks des installations de chlore-alkali(tonnes)	Autres (tonnes)	stocks	Commentaires
Algérie	~1.5	1 000 000		Cette figure se réfère au site minier d'Azzaba, contenant le plus large inventaire de déchets. dangereux du pays. Environ 600 000 m <sup>3</sup> de boues mercurielle sont stockés dans l'usine dans des conditions non respectueuses des standards environnementaux et causent des infiltrations de mercure dans les sols et la contamination des nappes souterraines.
Égypte	0	n.d.		Données actuellement non disponibles.
France	882	n.d.		-
Italie	320	n.d.		-
Slovénie	0	4 000		Dépôts d'anciens déchets miniers dans la zone d'Idrija.
Syrie	10	n.d.		-
Espagne	888	5 000		-
Tunisie	Quelques tonnes			Ce stock est dans une ancienne unite d'électrolyse d'une usine de chlore-alkali abandonnée en 1998.
Turquie	n.d.	3.920		Divers stocks de mercure, dont 85% situés dans la Region d'Egée

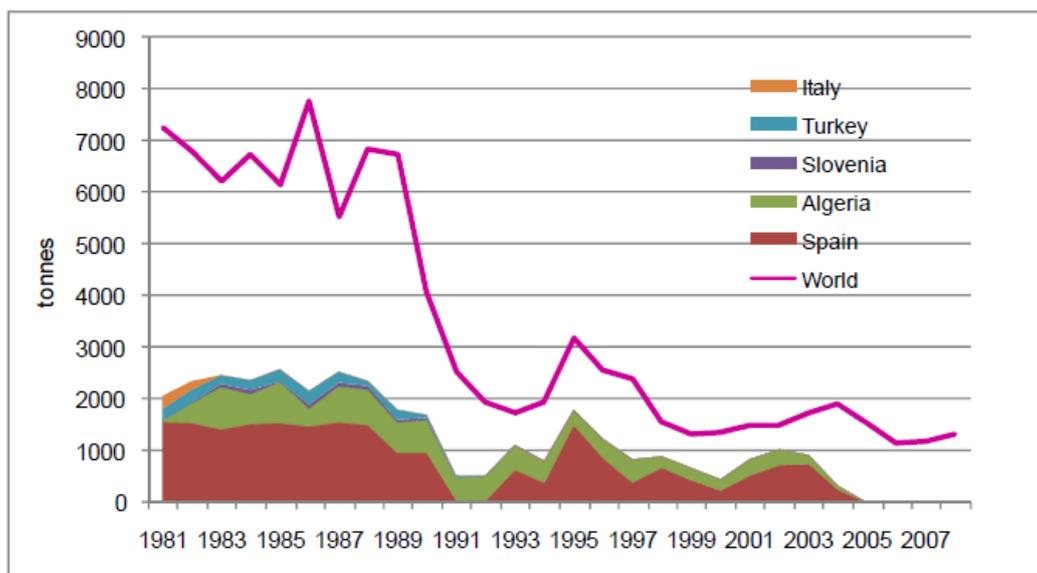


FIGURE 1.2 – Production de mercure dans les pays méditerranéens (en tonnes de 1981 à 2007)[19].

#### 1.4.2 Utilisation du Mercure dans le monde

Au niveau mondial, le mercure est surtout utilisé dans l'orpaillage (mines d'or), la fabrication de chlorure de vinyle et l'industrie du chlore et de la soude alors qu'au niveau européen, les principales utilisations sont l'industrie du chlore et de la dentisterie.

Lorsque le mercure sera totalement interdit dans l'industrie du chlore (le procédé d'électrolyse au mercure doit être remplacé par l'utilisation de membranes), les dentistes deviendront les principaux utilisateurs de mercure, si d'ici-là ce redoutable toxique n'est toujours pas interdit en dentisterie. Il est toutefois à noter que ses utilisations varient beaucoup de pays en pays. La demande mondiale de mercure est en forte baisse depuis les trente dernières années ( $\sim 10\text{kt}$  en 1975 pour  $\sim 2\text{kt}$  en 2002), ([20, 21]) sa toxicité et ses potentiels impacts négatifs sur l'environnement ayant déjà motivé de nombreuses mesures de remplacement dans l'industrie.

#### 1.4.3 Utilisation du mercure en Algérie

L'Algérie est un grand producteur de mercure au monde, après l'Espagne, la Chine, le Kirghizistan. A eux seuls, ces quatre pays ont produit un peu plus de 91% de tout le mercure dans le monde en 2003. Seulement, l'Algérie a vu sa production diminuer de 240.3 t en 1999 à 175.6 en 2003, après la fermeture de la mine de mercure d'Azzaba pour des raisons sanitaires. Il est toute fois important de noter que l'utilisation et l'émission

TABLE 1.2 – Utilisation du mercure en Algérie (tonnes). [19].

Production de chlore-alkali	Amalgames dentaires	Batteries	Appareils de mesure et de contrôle	Mercure chimique
~1.5	17.5	1	0.3 pour des thermomètres non médicaux, 1.5 pour des baromètres	0.9 pour les analyses de la Demande Chimique en Oxygène (DCO)

de mercure a partir des usines de chlor-alkali, reste peu exploitée et les données présentées aux organismes d'audit et d'inventaire, ne correspondent pas vraiment à la réalité des installations et la quantité de mercure émise dans l'environnement. Un stage de fin d'étude de Master, effectué au sein de l'unité de SOACHLORE de Mostaganem, a pour but de suivre la production du chlore et la pollution mercurielle, durant l'année 2010, révèle des données alarmantes, plus importantes que ceux cités dans la littérature [22].

#### 1.4.4 Principales utilisations du mercure

L'utilisation du mercure se résume comme suit :

- Batteries
- Thermomètres
- Amalgames dentaires
- Pesticides
- Lampes fluorescentes
- Industrie du chlore
- Divers : fabrication de matières plastiques, chlorure de vinyle, en tant que catalyseurs, fabrication de médicaments (vaccins et antiseptiques), fabrication automobile de commutateurs électriques, de phares et des systèmes ABS, industrie pyrotechnique, peintures pour bateaux, pigments, extraction des métaux précieux, lentilles des phares (sémaphores)...

#### 1.4.5 Pollutions historiques liées à l'exploitation de la filière "mercure"

Selon Euro Chlor, la production de chlore par électrolyseur à cathode de mercure s'est développée au milieu des années 70 (la durée de vie d'une telle installation se situant entre 40 et 60 ans) [23]. Il est admis que la plus grande partie de pertes de mercure se trouvent dans les différents déchets provenant du procédé. De façon optimisée, le mercure est récupéré et réutilisé par une variété de techniques (recyclage, lavage,...). Néanmoins, d'importantes émissions de mercure peuvent également se produire au niveau des eaux d'écoulement. En de nombreux endroits, le sol des sites est contaminé par du mercure

résultant du dépôt d'émissions diffuses et/ou de décharges anciennes de déchets contaminés par du mercure. De nos jours, les déchets solides résiduels souillés sont entreposés de façon non-émissive par encapsulation et stockage souterrain profond [24].

## 1.5 Mercure dans l'Environnement

Les rejets de mercure dans l'environnement vont principalement dans l'atmosphère et dans les milieux aquatiques et terrestres. Il existe entre ces milieux des interactions continues - des flux de mercure - L'espèce (forme) chimique du mercure rejeté varie selon la nature de la source et d'autres facteurs. Cette forme chimique influe aussi sur les effets produits au niveau de la santé humaine et de l'environnement, car les différentes espèces chimiques du mercure ont des toxicités différentes [25]. A la lumière des connaissances du cycle mondial du mercure, on peut dire que les rejets actuels s'additionnent à la masse de mercure présente dans la biosphère - du mercure qui est constamment mobilisé, puis déposé sur les terres et les surfaces d'eau, et enfin remobilisé. Etant un élément, le mercure est persistant - il ne peut pas être réduit en des substances moins toxiques pour l'environnement. Les seuls puits permettant d'éliminer le mercure de la biosphère à long terme sont les sédiments océaniques et, dans une certaine mesure, les décharges contrôlées dans les cas où le mercure est immobilisé de manière physico-chimique et n'est perturbé ni par l'activité de l'homme ni par une activité naturelle (climatique et géologique).

Ceci veut dire que, même si les rejets de mercure dus à l'activité de l'homme sont éliminés graduellement, les diminutions de certaines concentrations de mercure - et l'amélioration concomitante de l'environnement - ne se produiront que lentement, probablement sur des périodes de plusieurs décennies ou plus.

Cependant, des améliorations pourraient être obtenues plus rapidement sur des sites spécifiques ou dans des régions qui sont affectées surtout par des sources de mercure locales ou régionales [26].

### 1.5.1 Espèces du mercure et transformation dans l'atmosphère

La chimie atmosphérique du mercure fait intervenir plusieurs interactions :

- réactions en phase gazeuse ;
- réactions en phase aqueuse (dans les gouttelettes de nuage et de brouillard et les particules d'aérosol en déliquescence) ;
- partage du mercure élémentaire et des espèces de mercure oxydé entre la phase gazeuse et la phase solide ;
- partage entre la phase gazeuse et la phase aqueuse ;

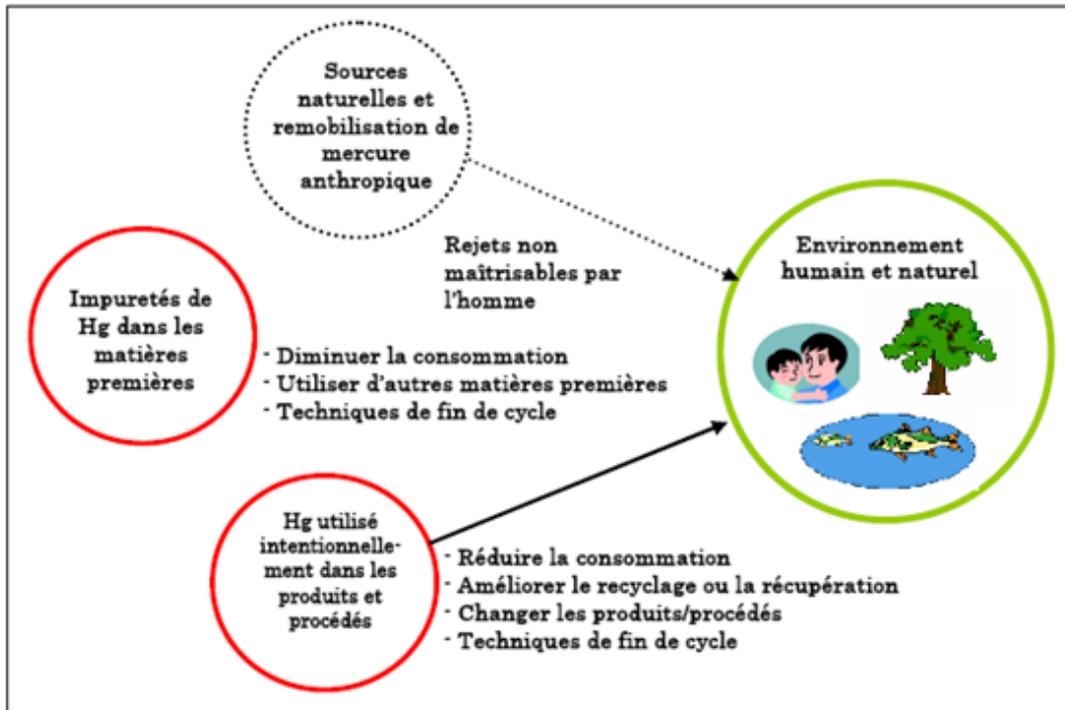


FIGURE 1.3 – Catégorisation des sources de rejet de mercure dans l'environnement et principales options de limitation [27].

— partage entre la phase solide et la phase aqueuse dans le cas des matières particulaires insolubles piégées par les gouttelettes de brouillard et de nuage [28].

La figure (1.4) résume l'interaction entre les processus atmosphériques mettant en jeu le mercure et la chimie atmosphérique de cet élément. La spéciation du mercure dans l'atmosphère joue un rôle important dans le transport du mercure à grande distance ainsi que dans les mécanismes de dépôt de cette substance [42]. La plupart des émissions provenant de la combustion de combustibles (source d'émissions considérable) sont en phase gazeuse. A l'endroit de la combustion, le mercure présent dans le charbon et les autres combustibles fossiles est transformé, sous l'effet de la chaleur, en mercure élémentaire. Lorsqu'il est dans les gaz de combustion, le mercure peut être en partie oxydé, selon qu'il est ou non en présence d'éléments oxydants tels que le chlore. Les formes oxydées du mercure peuvent être piégées par les dispositifs modernes d'épuration des gaz de combustion. Le processus de formation des émissions de mercure au cours de l'incinération des déchets est similaire, sauf que l'on peut s'attendre à ce que les incinérateurs produisent davantage de mercure oxydé, puisque la teneur en chlore est plus élevée dans les déchets que dans les combustibles fossiles [43].

Le tableau (1.3) donne un aperçu de la spéciation du mercure dans les émissions produites

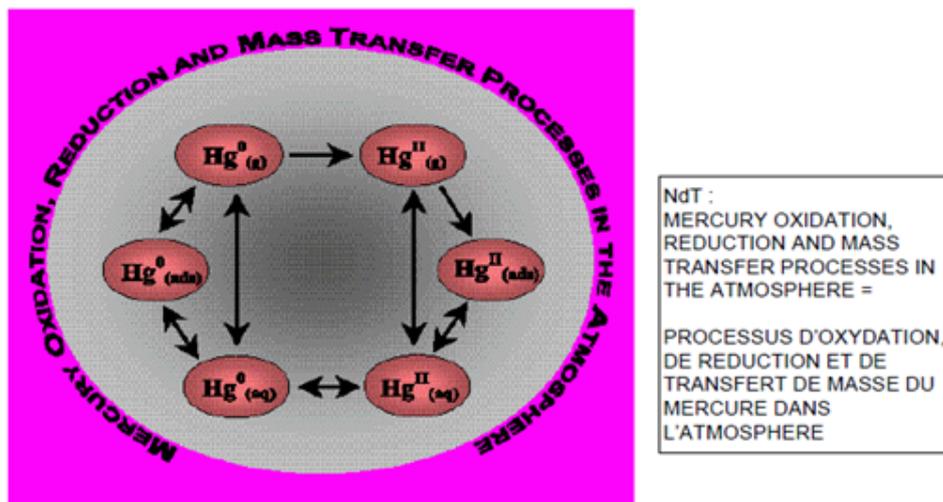


FIGURE 1.4 – Modèle des interactions entre les espèces de mercure dans l'atmosphère. (Frontispice de l'édition spéciale d'Atmospheric Environment (vol 35, n<sup>o</sup> 17) parue en 2001, consacrée à la recherche sur le mercure en Europe.) [42]

TABLE 1.3 – Profil des émissions de mercure provenant de sources anthropiques (fractions des émissions totales) [42]

Espèces	$Hg^0$ (gazeux)	Hg(II)	Hg (particulaires)
Combustion de charbon Centrales électriques	0.5	0.4	0.1
Combustion de charbon Chauffage résidentiel	0.5	0.4	0.1
Combustion de pétrole	0.5	0.4	0.1
Production de ciment	0.8	0.15	0.05
Métaux non ferreux	0.6	0.3	0.1
Fonte et fer	0.8	0.15	0.05
Production de chlore	0.7	0.3	0
Incinération des déchets	0.2	0.6	0.2
Autres	0.8	0.15	0.05
Moyenne pour toutes les sources	0.64	0.285	0.075
Source des données	[44]	[45]	-

par certaines sources anthropiques importantes [42].

### 1.5.2 Espèces du mercure et transformation en milieu aquatique.

Le méthylmercure peut se former dans l'environnement par métabolisation microbienne (processus biotiques), par exemple chez certaines bactéries, ou par des processus chimiques où n'intervient aucun organisme vivant (processus abiotiques). La formation de méthylmercure en milieu aquatique varie en fonction d'un grand nombre de facteurs environnementaux. L'efficacité de la méthylation microbienne du mercure repose généralement sur des facteurs tels que l'activité microbienne et la concentration de mercure biodisponible

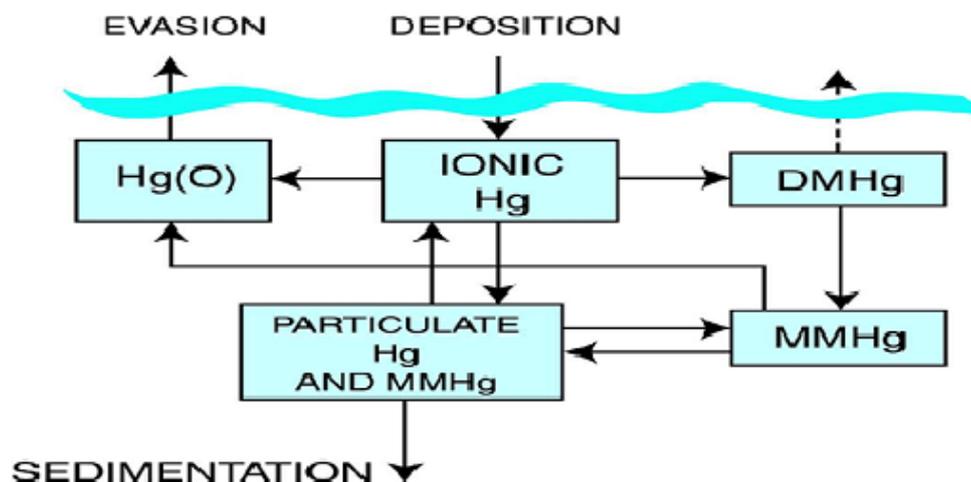


FIGURE 1.5 – Interactions dynamiques entre les différentes espèces de mercure dans les océans [49]. Hg(0) = mercure élémentaire, DMHg = diméthylmercure, MMHg = (mono)méthylmercure

(plutôt que du bassin de mercure total), qui dépendent eux-mêmes de paramètres tels que la température, le pH, le potentiel redox et la présence d'agents complexants inorganiques et organiques [58]. Certaines bactéries déméthylent quant à elles le mercure, et leur propension à la déméthylation augmente avec la concentration de méthylmercure ; il s'agit là d'un facteur naturel qui limite l'accumulation de méthylmercure [47, 48].

Etant donné qu'il existe à la fois des processus de méthylation et des processus de déméthylation, les concentrations de méthylmercure dans l'environnement reflètent le produit net de la méthylation plutôt que la vitesse de synthèse du méthylmercure en tant que telle. On connaît de nombreuses souches de bactéries, aérobies ou anaérobies, capables de déméthylmer le méthylmercure, mais il semble que la déméthylation soit surtout attribuable à des organismes aérobies. La déméthylation bactérienne a été attestée tant dans les sédiments que dans la colonne d'eau de lacs [58].

Mason et Fitzgerald ont étudié les étapes du cycle du mercure se déroulant dans les océans et les autres étendues d'eau. Les études en haute mer révèlent que le mercure élémentaire, le diméthylmercure et, dans une moindre proportion, le méthylmercure sont des constituants courants du bassin de mercure dissous en eaux profondes dans les océans. Au large, on ne trouve pas de diméthylmercure dans les eaux superficielles des océans, peut-être à cause de la décomposition de cette substance en présence de lumière et de son évaporation à partir de la surface de l'eau [49, 50].

### 1.5.3 Rejets du Mercure dans l'environnement.

- Les rejets de mercure dans la biosphère peuvent être classés en quatre catégories [51] :
- sources naturelles - rejets dus à la mobilisation naturelle du mercure présent normalement dans la croûte terrestre, à cause par exemple de l'activité volcanique et de la dégradation des roches ;
  - rejets anthropiques courants (associés à l'activité de l'homme) à partir de la mobilisation des impuretés de mercure de matières premières telles que les combustibles fossiles - en particulier le charbon et, dans une moindre mesure, le gaz et le pétrole - et autres minerais extraits, traités et recyclés ;
  - rejets anthropiques courants résultant de l'utilisation intentionnelle du mercure dans des produits et des procédés, et dus à des rejets pendant la fabrication, à des fuites, à l'élimination ou l'incinération de déchets divers ou à d'autres rejets ;
  - remobilisation de rejets passés anthropiques du mercure déposés dans les sols, les sédiments, les plans d'eau, les sites d'enfouissement et les dépôts de déchets miniers.

### 1.5.4 Rejets locaux - effets planétaires

Les dépôts de mercure atmosphérique (mouvement du mercure de l'air vers la terre et les océans) ont une origine locale, régionale aussi bien qu'hémisphérique ou mondiale. Plusieurs études importantes confirment qu'en plus des sources locales (telles que la production de chlore, la combustion du charbon et l'incinération de déchets), la concentration de fond de mercure dans l'atmosphère contribue de manière significative à la charge totale de mercure dans la plupart des endroits. De la même manière, à peu près toutes les sources locales contribuent à la concentration de fond - la masse de mercure dans la biosphère -, une grande partie étant le résultat de rejets par l'homme qui se sont accumulés durant des décennies. De plus, les courants marins sont des voies de transport du mercure sur de grandes distances, et les océans représentent des puits dynamiques importants pour le mercure dans le cycle mondial [52].

La majorité des émissions atmosphériques dues à l'activité de l'homme sont des rejets sous forme de mercure élémentaire gazeux, qui peut être transporté sur de très grandes distances par les masses d'air. Le reste des émissions dans l'air est sous la forme de composés divalents gazeux (tels que le  $HgCl_2$ ) ou bien de composés fixés sur des particules présentes dans le gaz d'émission. Ces espèces ont une durée de vie dans l'atmosphère plus courte que la vapeur élémentaire et peuvent être déposées par des processus humides ou secs à des distances d'environ 100 à 1 000 kilomètres. Cependant, des conversions impor-

tantes peuvent se produire entre les espèces mercurielles pendant le transport dans l'air, ce qui affectera la distance de transport [53].

Le temps de résidence du mercure élémentaire dans l'atmosphère peut varier de quelques mois à environ un an, ce qui rend un transport à l'échelle d'un hémisphère tout à fait possible, et les émissions de n'importe quel continent peuvent donc contribuer aux dépôts dans d'autres continents. En se basant sur des modèles du transport du mercure entre continents développés par l'EMEP/MSC-E, on a trouvé par exemple que jusqu'à 50 p. 100 du mercure anthropique déposé en Amérique du Nord provenait de sources extérieures. De la même manière, les contributions de sources extérieures aux dépôts anthropiques en Europe et en Asie ont été estimées respectivement à environ 20 p. 100 et 15 p. 100 [77]. De plus, comme on l'a déjà mentionné, le mercure est aussi capable d'être réémis à partir du sol et des surfaces d'eau. Ce processus augmente considérablement le temps de résidence global du mercure dans l'environnement. Des résultats récents publiés par Lindberg [10] indiquent des taux de réémission d'environ 20 p. 100 sur une période de 2 ans, qui sont basés sur des mesures d'isotopes stables du mercure effectuées dans la région du nord-ouest de l'Ontario au Canada [55].

#### **1.5.5 Rejets du mercure dans l'eau.**

En ce qui concerne les rejets de mercure dans l'eau, les émissaires des usines de traitement des eaux usées municipales sont habituellement une source dominante dans les pays occidentaux, car les eaux usées peuvent contenir du mercure provenant par exemple de cliniques dentaires, de divers équipements de mesure et de surveillance ainsi que de laboratoires (utilisations intentionnelles). Dans certains pays, les rejets directs d'eaux usées contenant du mercure peuvent être relativement plus importants. En outre, plusieurs autres sources de rejets de mercure vers des milieux aquatiques ne figurent pas, et les quantités peuvent ne pas refléter la situation dans les pays dépourvus de mesures de contrôle perfectionnées. Cela pourrait en être le cas en particulier quand de grands secteurs industriels d'un pays utilisent du mercure, comme dans la production du chlore avec une technologie de cellule au mercure [56].

#### **1.5.6 Voies de pénétration du mercure vers -et dans- l'environnement (milieu aquatique).**

Le mercure pénètre dans les milieux aquatiques (milieu marin (océans), eaux douces (lacs, cours d'eau, etc.) par les voies suivantes :

- rejets directs de l'industrie et des particuliers dans des milieux aquatiques ;
- rejets indirects par l'entremise des systèmes de traitement des eaux usées ;
- retombée du mercure émis antérieurement dans l'atmosphère ;
- ruissellement de surface et lixiviat de sols et de sites d'enfouissement contaminés au mercure, dépourvus de membrane de collecte du lixiviat et de système de dépollution de l'eau de lessivage ;
- lessivage du mercure précédemment déposé sur le sol.

### 1.5.7 Persistance du mercure dans l'environnement.

Un fait fondamental pour la compréhension des voies de pénétration du mercure dans la société et l'environnement est qu'il s'agit d'un élément, et qu'il n'est donc pas susceptible d'être décomposé ou dégradé en substances inoffensives. Comme on l'a décrit, le mercure peut passer par différents états et espèces durant son cycle, mais sa forme la plus simple est le mercure élémentaire qui en soi est nuisible aux êtres humains et à l'environnement. En conséquence, une fois que le mercure a été mis en circulation dans la biosphère par l'activité humaine, il ne "disparaît" pas dans des horizons temporels comparables à la durée d'une vie humaine [56].

### 1.5.8 Circulation du mercure dans et entre les compartiments de l'environnement.

Il est important de comprendre que les dépôts de mercure atmosphérique (flux du mercure de l'air vers le sol et les océans) ont une origine locale, hémisphérique ou mondiale. Plusieurs grandes études ont appuyé la théorie qu'en plus des sources locales, comme l'industrie, la combustion du charbon et l'incinération des déchets, les concentrations générales de fond dans l'atmosphère de l'hémisphère ou du monde contribuent de manière importante à la charge de mercure d'un endroit, quel qu'il soit. De la même façon, à peu près toutes les sources locales contribuent aux niveaux de fond - le réservoir global du mercure dans la biosphère. Les courants océaniques sont des véhicules pour le transport à longue distance du mercure, et les océans d'importants puits dynamiques du mercure dans le cycle mondial [84, 59, 42]. Le mercure est un élément naturel qui ne peut être créé ou détruit, et il y en a la même quantité sur la Terre depuis sa formation. De nombreuses recherches indiquent que les activités naturelles et humaines peuvent redistribuer cet élément dans les écosystèmes atmosphériques, terrestres et aquatiques, par une combinaison complexe de transport et de transformations. La figure ci-dessous (1.6 illustre les principales interactions entre les compartiments de l'environnement [61].

Le mercure rejeté dans l'atmosphère à partir de diverses sources ponctuelles et diffuses, est ensuite dispersé et transporté dans l'air, retombe sur la Terre o il sera piégé ou redistribué entre les compartiments que sont l'eau, le sol et l'atmosphère. Il s'ensuit que le cycle du mercure et sa partition entre différents compartiments de l'environnement sont des phénomènes complexes qui dépendent de nombreux paramètres environnementaux. Jusqu'à récemment, le dépôt humide était considéré comme le mécanisme primaire de transfert du mercure et de ses composés de l'atmosphère vers les récepteurs aquatiques et terrestres. Cependant, des études effectuées par l'US EPA, le département de la Protection de l'environnement de la Floride et le département de l'Energie des Etats-Unis ont toutes montré que le dépôt sec d'espèces de mercure gazeux divalent pouvaient être égal ou supérieur au dépôt humide, même dans des zones climatiques humides comme les Everglades de la Floride et la région des Grands Lacs, dont les précipitation annuelles sont relativement élevées .La forme chimique et physique du mercure présent dans l'air affecte les mécanismes par lesquels il est transféré à la surface de la Terre et influe finalement sur le flux total des dépôts.

Une hausse des concentrations de mercure dans l'air ambiant entraîne une augmentation de l'exposition humaine directe et du flux du mercure pénétrant dans les écosystèmes terrestres et aquatiques, ce qui accroît les concentrations de méthylmercure dans les biotes marins et d'eau douce [62, 63, 64, 65].

Des recherches approfondies menées sur le dépôt de mercure dans les systèmes de forêts boréales ont montré que la principale source d'apport de mercure et de méthylmercure au couvert forestier est constituée par les aiguilles, les branches, etc. qui tombent sur le sol. Ce mercure et ce méthylmercure proviennent principalement de l'atmosphère (et non des racines) et s'adsorbe à la surface des plantes par l'intermédiaire du dépôt sec [66].

## 1.6 Toxicologie.

La toxicité du mercure varie selon sa forme chimique, et les symptômes et signes de l'intoxication diffèrent donc dans le cas d'expositions au mercure élémentaire, aux composés inorganiques ou organiques du mercure (en particulier, les composés d'alkylmercure, tels que les sels de méthylmercure et d'éthylmercure, et le diméthylmercure). Les sources d'exposition sont aussi très variées selon les différentes formes de mercure. Pour les composés d'alkylmercure, parmi lesquels le méthylmercure est de loin le plus important, l'alimentation représente la principale source d'exposition, en particulier le poisson et les autres produits de la mer. Quant aux vapeurs de mercure élémentaire, ce sont les amalgames

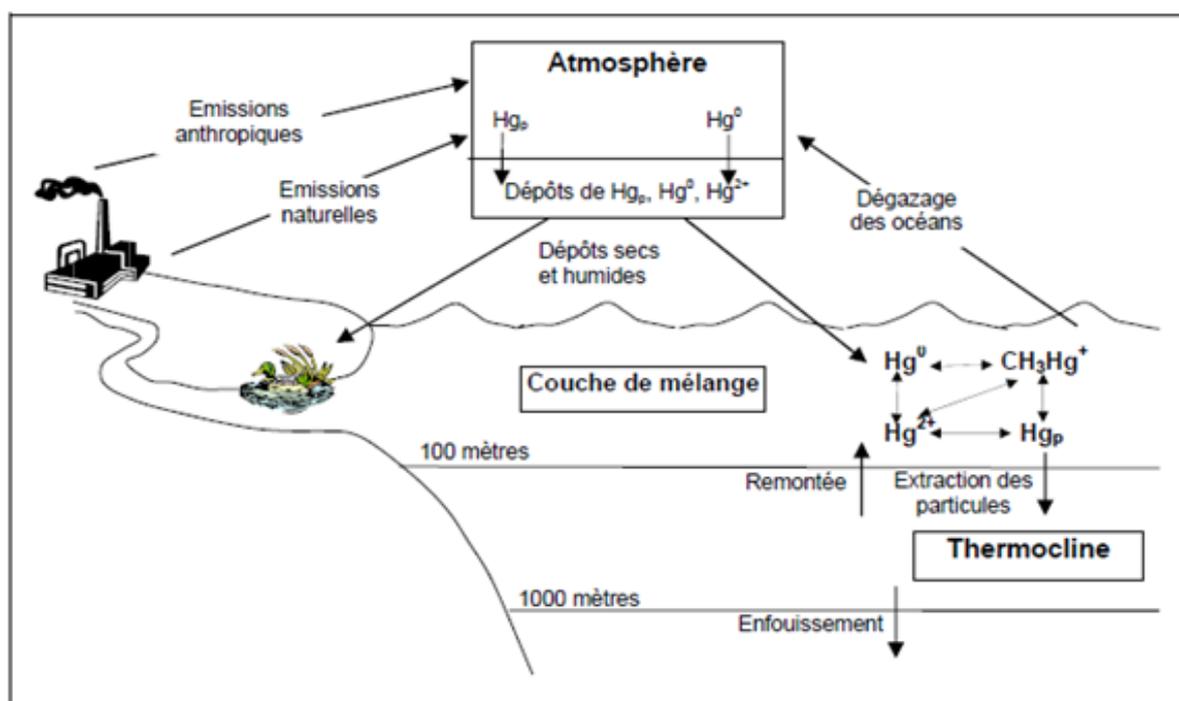


FIGURE 1.6 – Interactions dynamiques de la distribution du mercure entre les compartiments de l'environnement [60]

dentaires qui constituent la source la plus importante pour le grand public, mais certaines expositions en milieu de travail peuvent être beaucoup plus importantes. Dans le cas des composés inorganiques du mercure, les aliments sont la principale source pour la plupart des personnes. Notons cependant que dans certains groupes de la population, les crèmes pour éclaircir la peau et les savons contenant du mercure, de même que l'usage du mercure dans certaines pratiques culturelles ou rituelles ou en médecine traditionnelle, peuvent également entraîner des expositions significatives au mercure inorganique ou élémentaire [67].

S'il est largement reconnu que le mercure et ses composés sont des produits hautement toxiques dont les effets potentiels doivent être examinés soigneusement, des discussions se poursuivent sur le degré de toxicité de ces produits, en particulier le méthylmercure. Les résultats d'études réalisées au cours des dix dernières années indiquent que des effets toxiques peuvent se produire à des concentrations plus faibles que ce qu'on croyait auparavant, et une proportion plus importante de la population mondiale pourrait éventuellement être touchée. Etant donné que les mécanismes qui sont à l'origine des effets toxiques subtils - et la démonstration de ces effets toxiques - sont des phénomènes assez complexes, notre compréhension de cette question importante demeure très incomplète [68].

### 1.6.1 Le Méthylmercure.

Parmi les composés organiques du mercure, le méthylmercure occupe une place particulière dans la mesure où des populations importantes y sont exposées et où sa toxicité est mieux caractérisée que celle d'autres composés organiques du mercure. A l'intérieur du groupe des composés organiques du mercure, on estime que les composés alkylés du mercure (surtout l'éthylmercure et le méthylmercure) auraient une toxicité assez comparable (et il en va de même de leur usage historique en tant que pesticides), tandis que d'autres composés du mercure, tels que le phénylmercure, ressemblent davantage au mercure inorganique pour ce qui est de leur toxicité [69].

Le méthylmercure est un neurotoxique bien connu qui peut en particulier avoir des effets nocifs sur le développement du cerveau. De plus, ce composé franchit aisément les barrières placentaires et hémato-encéphalique, c'est pourquoi les expositions survenant pendant la grossesse suscitent le plus d'inquiétude. En outre, quelques études laissent entendre que même de faibles augmentations de l'exposition au méthylmercure peuvent être nocives pour l'appareil cardiovasculaire et faire augmenter le taux de mortalité. Etant donné la prévalence des maladies cardiovasculaires à l'échelle mondiale, ces observations, même si elles restent à confirmer, donnent à croire que les expositions au méthylmercure doivent faire l'objet d'un examen minutieux et d'un suivi additionnel [70]. De plus, selon une évaluation globale, les composés du méthylmercure sont considérés comme des agents potentiellement cancérogènes pour l'homme par le Centre international de recherche sur le cancer [71].

### 1.6.2 Le mercure élémentaire et les composés inorganiques du mercure.

L'inhalation des vapeurs représente la principale voie d'exposition au mercure élémentaire. Environ 80 p. 100 des vapeurs inhalées sont absorbées par les tissus pulmonaires. En outre, ces vapeurs franchissent aisément la barrière hémato-encéphalique et ont des propriétés neurotoxiques bien connues. L'absorption intestinale du mercure élémentaire est faible. Dans l'organisme, le mercure élémentaire peut être oxydé dans les tissus pour donner la forme inorganique divalente. Chez l'homme, on a observé des troubles neurologiques et des troubles du comportement consécutifs à l'inhalation de vapeurs de mercure élémentaire. Parmi les symptômes particuliers figurent les tremblements, la labilité émotionnelle, l'insomnie, les pertes de mémoire, les changements neuromusculaires et les maux de tête. De plus, on a noté des effets sur les reins et la thyroïde. Des expositions élevées peuvent être mortelles [72]. Pour ce qui est de la cancérogénicité, l'ensemble des résultats

disponibles indiquent que le mercure métallique et les composés inorganiques du mercure sont inclassifiables, d'après le Centre international de recherche sur le cancer [71]. Une analyse de risque pourrait donc être basée sur l'étude des effets neurotoxiques, par exemple l'induction de tremblements. Il faudrait aussi considérer les effets sur les reins (tubules rénaux); ceux-ci représentent les tissus cibles dans l'exposition à des composés inorganiques du mercure. L'effet pourrait très bien être réversible, mais comme l'exposition de la population générale a tendance à être continue, il pourrait quand même s'avérer pertinent [72].

### 1.6.3 Effets du mercure en fonction du niveau d'exposition.

Un aperçu des différents effets nocifs pour la santé humaine du mercure élémentaire (et inorganique) ainsi que du méthylmercure. Afin de mettre en perspective les niveaux d'exposition au méthylmercure, rappelons que pour l'effet nocif non mortel le plus généralement admis (effet neurodéveloppemental), le National Research Council des Etats-Unis d'Amérique [74] a estimé la dose de référence (" Benchmark Dose ", BMD) à  $58 \mu\text{g}/\text{l}$  de mercure total dans le sang de cordon (ou  $10 \mu\text{g}/\text{g}$  de mercure total dans les cheveux maternels) en utilisant des données provenant d'une étude sur les expositions humaines au mercure aux îles Féroé [75]. Cette dose de référence est la limite inférieure de l'intervalle de confiance à 95 p. 100 pour une exposition qui entraîne le doublement d'une prévalence de 5 p. 100 des troubles neurologiques (retard de développement sur les plans de l'attention, de la mémoire verbale et du langage) chez des enfants exposés in utero dans l'étude des îles Féroé. Il s'agit des concentrations tissulaires qui résulteraient d'une absorption journalière moyenne d'environ  $1 \mu\text{g}$  de méthylmercure par kilogramme de masse corporelle par jour ( $1 \mu\text{g}/\text{kg}$  de masse corporelle par jour [56]). D'autres effets nocifs ont été observés chez l'homme, mais les résultats étaient moins fiables ou les expositions, beaucoup plus élevées. Pour le méthylmercure, les effets observés concernent le système nerveux chez l'adulte, les maladies cardiovasculaires, l'incidence du cancer et la génotoxicité [56].

Des effets ont aussi été notés sur le rythme cardiaque et la pression sanguine chez des enfants de 7 ans exposés avant la naissance et sur la mortalité due aux maladies cardiovasculaires chez les adultes. Pour le mercure élémentaire et les composés inorganiques du mercure, des effets ont été observés sur l'excrétion de protéines de faible poids moléculaire, les enzymes associées aux fonctions thyroïdiennes, les taux d'avortement spontané, la génotoxicité, l'appareil respiratoire, l'appareil digestif, le foie, le système immunitaire et la peau [61]. Le méthylmercure est hautement toxique, et c'est le système nerveux qui

constitue le principal tissu cible dans l'organisme. Chez les adultes, ses premiers effets sont des symptômes non spécifiques comme des paresthésies, un malaise et un flou visuel ; si l'exposition est importante, certains signes font leur apparition, comme une réduction concentrique du champ visuel, une surdité, une dysarthrie, une ataxie et, finalement, le coma et la mort [76].

Le système nerveux central du nourrisson est plus sensible au méthylmercure que celui de l'adulte. Lorsqu'un fœtus est exposé à des concentrations élevées de méthylmercure pendant la grossesse, le tableau clinique peut être semblable à celui d'une paralysie motrice cérébrale imputable à d'autres facteurs, les principales manifestations étant la microcéphalie, une hyperréflexie, des troubles de la motricité globale et une d ficiency intellectuelle, qui s'accompagne parfois de cécité ou de surdité [76, 92]. Dans les cas bénins, les effets peuvent se manifester que plus tard au cours du développement, sous forme de d ficiency psychomotrice et mentale et de réflexes anormaux persistants ([73, 74]). Des études réalisées auprès d'une population exposée au méthylmercure par le poisson laissent également entrevoir l'existence d'un lien avec une surincidence des maladies cardiovasculaires [78, 79]. Des recherches animales ont mis en évidence une génotoxicité et des effets sur le système immunitaire et l'appareil reproducteur [80].

Un autre Véritable fléau sanitaire dans les pays développés, la maladie d'Alzheimer dont les causes de cette pathologie restent encore largement méconnues. Mais des études épidémiologiques démontrent l'importance de facteurs environnementaux, dont les effets sont modulés par de nombreuses publications mettant notamment en évidence l'implication de facteurs toxiques de nature chimique ou physique : métaux (mercure, plomb, aluminium...), pesticides, ondes électromagnétiques... Parmi ces facteurs de risque, l'exposition au mercure élémentaire, dont les amalgames dentaires constituent la source majeure, est particulièrement suspectée [81].

## **1.7 Effet du mercure sur l'environnement.**

### **1.7.1 Accumulation du mercure dans les réseaux trophiques.**

Un élément important des impacts du mercure sur l'environnement est sa capacité à s'accumuler dans les organismes et le long de la chaîne alimentaire. Bien que toutes les formes de mercure puissent s'accumuler dans une certaine mesure, le méthylmercure est absorbé et accumulé plus que les autres. Le mercure inorganique peut aussi être absorbé, mais il l'est généralement plus lentement et moins efficacement que le méthylmercure et la bioamplification de ce composé influe énormément sur la contamination des animaux

et des humains. Le méthylmercure se fixe fortement dans le poisson ; en effet, près de 100 p. 100 du mercure bioaccumulé dans les poissons prédateurs est sous la forme de méthylmercure. La majeure partie du méthylmercure présent dans les tissus de poissons a un lien covalent avec les groupes sulfhydryles des protéines. Cette liaison entraîne une longue demi-vie d'élimination (environ deux ans) [82]. Par conséquent, on observe un enrichissement sélectif du méthylmercure (relativement au mercure inorganique) au fur et à mesure qu'on monte dans le réseau trophique [84].

### 1.7.2 Bioaccumulation et bioamplification

Par bioaccumulation, on entend l'accumulation nette de métal qui se fait au fil du temps dans un organisme à partir de sources biotiques (autres organismes) et abiotiques (sol, air et eau). Par bioamplification, on entend l'accumulation progressive de certains métaux lourds (et de certaines autres substances persistantes) en passant d'un niveau trophique à un autre ; on parle donc du taux de concentration dans les tissus d'un organisme prédateur, par comparaison à celui de sa proie [56].

Le méthylmercure, contrairement aux autres composés du mercure, ne s'élimine que très lentement de l'organisme des poissons [84]. Avec une concentration environnementale stable, la concentration de mercure dans les individus d'une espèce de poisson donnée tend à augmenter avec l'âge de l'individu, en raison de la lenteur de l'élimination du méthylmercure et de l'augmentation d'absorption si l'individu change de position dans le réseau trophique, ce qui arrive souvent lorsqu'un poisson grossit (d'où augmentation de la quantité de poisson consommé et de la taille des proies plus grosses). C'est pourquoi on observe souvent une plus grande concentration de mercure dans les tissus des poissons plus âgés, comparativement aux individus plus jeunes d'une même espèce [83].

La concentration de mercure la plus faible est dans les petits poissons, non prédateurs, et peut se multiplier plusieurs fois en remontant la chaîne alimentaire [43]. En plus de la concentration dans les aliments, d'autres facteurs influent sur la bioaccumulation du mercure. Le taux de méthylation et de déméthylation par l'activité bactérienne (p. ex. sulfatoréducteurs) joue un rôle de première importance. Lorsque tous ces facteurs sont combinés, le taux de méthylation net peut influencer fortement sur la quantité de méthylmercure produite et disponible pour être accumulée et retenue par des organismes aquatiques. Plusieurs paramètres de l'environnement aquatique jouent un rôle sur la méthylation du mercure et donc sur sa bioamplification. Bien que l'on connaisse généralement bien la bioaccumulation et la bioamplification du mercure, il n'en demeure pas moins qu'il s'agit

de processus extrêmement complexes dans lesquels interviennent divers cycles biogéochimiques et interactions écologiques. Il s'ensuit que, bien qu'on puisse observer l'accumulation et l'amplification du mercure, il est difficile de prédire l'ampleur de la bioamplification dans le poisson d'un site à l'autre [83, 105].

### 1.7.3 Ecosystèmes vulnérables.

Des données récentes suggèrent que le mercure est responsable d'une réduction de l'activité microbiologique essentielle au réseau trophique terrestre dans les sols de grandes parties de l'Europe, et potentiellement dans de nombreux autres endroits du monde dont les sols ont des caractéristiques comparables. La limite critique préliminaire pour prévenir les effets écologiques du mercure dans les sols organiques a été fixée à 0.07-0.3 mg/kg de mercure total [42]. L'élévation du niveau de la mer associée au changement climatique peut aussi avoir une incidence sur la méthylation du mercure et sur son accumulation dans le poisson. On a par exemple des indications d'une formation accrue de méthylmercure dans de petits lacs aux eaux chaudes et dans des régions nouvellement inondées [56].

### 1.7.4 Intoxication au méthylmercure dans la baie de Minamata au Japon.

Durant les années 1960 et 1970, le problème de la pollution par le mercure de la baie de Minamata a fait l'objet d'une couverture médiatique mondiale, ce qui a mis en lumière les effets nocifs pour la santé du méthylmercure et à contribué à sensibiliser le public à l'importance de la protection de l'environnement. Il y a plus de quarante ans, la baie de Minamata, au Japon, était gravement polluée par des eaux usées contenant du méthylmercure, un sous-produit de la synthèse de l'acétaldéhyde par une usine locale de produits chimiques. Entre 70 et 150 tonnes métriques, ou peut-être plus encore, de mercure mélangé aux effluents de l'usine ont été rejetées dans la baie sur une période de quelques années. La pollution a été à l'origine d'une intoxication par le méthylmercure, appelée " maladie de Minamata ", qui se caractérisait par des dommages au système nerveux central chez les personnes qui consommaient de grandes quantités de poisson et de fruits de mer provenant de la baie de Minamata.

En outre, on a observé des cas de maladie de Minamata congénitale, dans laquelle les bébés atteints présentaient à la naissance un état ressemblant à une infirmité motrice cérébrale causé par une intoxication du fœtus par le méthylmercure qui traversait la barrière placentaire lorsque la mère consommait des produits de la pêche contaminés durant sa grossesse. La maladie, qui a été reconnue officiellement le 1<sup>er</sup> mai 1956, a frappé lourdement la communauté locale et constitué un grand fardeau pour la ville. De nombreuses

personnes ont perdu la vie ou été atteintes de difformités physiques et doivent vivre depuis avec les séquelles physiques ou émotives de la "maladie de Minamata".

Une fois que la cause de la maladie a finalement été connue, les autorités ont graduellement mis en place un train de mesures destinées à résoudre les problèmes causés par la pollution par le mercure. Ces mesures allaient du contrôle des effluents de l'usine aux restrictions volontaires de la pêche du poisson et des mollusques dans la baie, à l'installation de filets-barrières afin de circonscrire l'embouchure de la baie et de prévenir la propagation du poisson contaminé, au dragage des sédiments chargés de mercure dans la baie et au dépôt de ceux-ci de façon appropriée afin de contenir les boues contaminées par le mercure. Enfin, en octobre 1997, les filets barrières qui avaient circonscrit la baie pendant 23 ans ont été retirés. Après plusieurs études confirmant que les concentrations de mercure dans le poisson étaient inférieures aux seuils réglementaires depuis trois ans, la baie de Minamata a retrouvé sa vocation de zone de pêche générale, et la coopérative de pêche de Minamata a recommencé à alimenter le marché en poisson [56].

#### 1.7.5 Conclusion.

Selon l'UNEP [57], bien que le mercure soit l'un des produits toxiques environnementaux les plus étudiés, il subsiste quelques lacunes dans la compréhension d'un certain nombre de questions globales. Ainsi, un surcroît d'informations pourrait aider à assurer une gestion efficace du mercure (données de base sur les utilisations, les rejets, les concentrations dans les environnements locaux, sur les risques,...). De plus, d'après Marlière [85], en l'absence de nouvelles mesures de prévention ou de limitation, les émissions devraient continuer à se réduire mais à un rythme plus modéré que celui observé ces dernières années. Dans l'hypothèse d'une diminution drastique des rejets à l'horizon 2015 (sans pour autant accroître la quantité de déchets " ultimes " issus du traitement des effluents), il semblerait raisonnable d'encourager, dans un premier temps, les mesures de substitution et dans un second temps pour les produits où la substitution est difficile ou non rentable (lampes fluorescentes, les produits pharmaceutiques, les pièces détachées d'automobiles...), d'accroître l'efficacité des filières de collecte et de valorisation des déchets contenant du mercure). Il conviendrait en premier lieu d'organiser et/ou renforcer les systèmes de collecte pour les produits contenant du mercure et dont l'utilisation est croissante (en particulier les pièces détachées automobiles) [28].

## Chapitre 2

# Les Hydrocarbures et Toxicologie.

### 2.1 Introduction

La pollution pétrolière offre à chacun de nous une image repoussante par bien des aspects : pellicules d'hydrocarbures flottant sur l'eau, résidus goudronneux et présence d'animaux morts ou morbides- c'est le cas de nombreux oiseaux- sur les plages. Les conséquences écologiques de ce type de pollution sont difficiles à évaluer pour plusieurs raisons :

- *La complexité du polluant.* Les pétroles bruts sont constitués par n nombre considérable de composés. Par ailleurs, on ne peut pas parler d'un pétrole mais de pétroles d'origine, de compositions, donc de toxicités très différentes. On confond, en outre, souvent, les pétroles et les produits raffinés. Sous l'effet des facteurs écologiques (turbulence, éclaircissement, température, biodégradation, etc), les hydrocarbures pétroliers présentent des modifications physico-chimiques considérables : le polluant qui agira sur les organismes et sur les biocénoses sera généralement très différent du polluant d'origine ;
- *La coexistence d'hydrocarbures biologiques ou " biogénique " et d'hydrocarbures pétroliers d'origine " fossile "*, difficiles à différencier les uns des autres ;
- *La nécessité d'utiliser des moyens analytiques très sophistiqués et coûteux ;*
- *Les difficultés expérimentales.* Les recherches concernant les produits pétroliers consistent à évaluer les effets de mélanges généralement non miscibles à l'eau et partiellement volatils.

Dans cette partie de la thèse l'évaluation de la pollution des sédiments côtiers de surface de la baie d'Arzew a été élaborée en conséquence d'un lien entre l'observation du milieu naturel et l'analyse chimique des hydrocarbures au laboratoire.

## 2.2 Les hydrocarbures pétroliers dans le milieu marin

On estime qu'environ six millions de tonnes d'hydrocarbures pétroliers sont annuellement déversés dans le milieu océanique du fait de l'activité humaine. Ces hydrocarbures anthropogéniques ne constituent qu'une partie des hydrocarbures présents dans l'eau de mer. S'y ajoutent, en effet, les hydrocarbures biogéniques produits par les organismes marins, ainsi que ceux qui proviennent de suintements naturels à partir de fissures du plateau continental. La plus grande partie des hydrocarbures pétroliers pénètrent dans la mer de manière relativement discrète, dispersés sur de vastes étendues par les fleuves et les rivières. Une partie minime mais bien plus visible provient d'événement catastrophiques (naufrages de pétroliers, fuites lors de forage off-shore) [29].

## 2.3 Nature et origine des hydrocarbures

### 2.3.1 Pétroles bruts

Les pétroles bruts dont dérivent les produits pétroliers, comprennent généralement plus de 90p.100 d'hydrocarbures, le reste étant constitué de composés contenant de l'oxygène, de l'azote, du soufre, etc. Les hydrocarbures peuvent être groupés en trois grandes classes.

- *Les alcanes ou paraffines* qui constituent une série d'hydrocarbures allant du méthane ( $CH_4$ ) et d'éthane jusqu'à des composés ayant 60 atomes de carbone ou plus. Ils peuvent être à chaîne droite ou, moins communément, à chaîne ramifiée.

- *Les cycloalcanes* renferment des formes monocycliques saturées ayant 5 ou 6 atomes de carbone tel que le cyclopentane ou le cyclohexane. Des alkylsubstitutions sur les cycles sont courantes.

- *Les composés aromatiques*, généralement présents en faibles quantités comptent le benzène et les alkylbenzènes tels que le toluène, les xylènes et les composés polynucléaires dans les fractions à plus haut point d'ébullition.

Les pétroles bruts se distinguent des hydrocarbures d'origine biologique et certains produits raffinés car ils ne contiennent pas d'alcènes (hydrocarbures oléfiniques); les formes oléfiniques instables, si elles ont pu se constituer lors de la formation des pétroles bruts, ne sont lentement et totalement transformées en molécules stables qu'au cours des siècles dans les gisements.

Le contenu d'un pétrole brut en oxygène peut atteindre 2p.100. Les principaux composés oxygénés comprennent les phénols, les acides carboxyliques à chaîne droite et ramifiée, tel que l'acide hexanoïque et l'acide 3-méthyl pentanoïque.

Les teneurs en azote varient à 0.05 à 0.8p.100 dans les pétroles bruts, l'azote se trouve

principalement dans les pyridines et les quinoléines. En plus de sa présence éventuelle à l'état libre, le soufre fait partie de molécules plus ou moins complexes : il se présente en quantités variant de l'état de trace 5p.100 en poids dans certains bruts. Les composés sulfurés comprennent des composés malodorants dont le premier de la série est l'hydrogène sulfuré  $H_2S$ , puis viennent les mercaptans de formule générale R-SH, les thiophènes, benzothiophènes, dibenzothiophènes et les sulfures aliphatiques et cycliques.

Les pétroles contiennent des composés organo-métalliques complexes dérivés des porphyrines qui permettent à certains métaux tels que le nickel et le vanadium d'atteindre des concentrations de 5 à 40 p.p.m. D'autres métaux (fer, sodium, zinc) n'atteignent, par contre, que de très faibles teneurs. Le pétrole brut est produit dans des pays qui ne le raffinent et ne l'utilisent généralement pas. Par conséquent, il est transporté par bateaux ou pipelines d'un pays à l'autre [29].

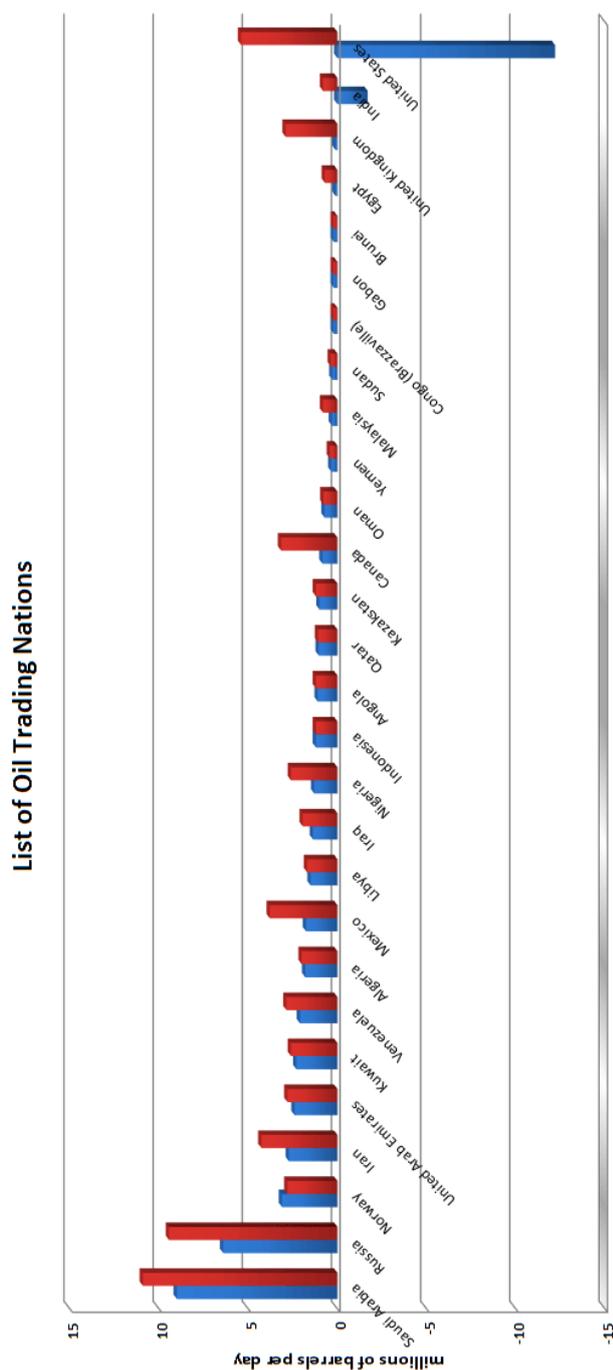


FIGURE 2.1 – Liste des pays producteurs et exportateurs de pétrole[30]

■ Net Exports	9	6.4	3.1	2.721	2.4	2.3	2.1	1.8	1.756	1.5	1.567	1.3	1.2	1.1	1.04	1	0.832	0.714	0.333	0.3	0.28	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.1	-1.7	-12.2
■ Production	10.9	9.44	2.8	4.259	2.8	2.6	2.855	2	3.791	1.7	1.942	2.6	1.2	1.2	1.08	1.2	3.151	0.781	0.41	0.8	0.36	0.2	0.2	0.2	0.2	0.7	2.9	0.8	5.4

L'Algérie compte parmi les plus grands pays producteur et exportateur de pétrole avec une production annuelle avoisinant le 1 million 900 000 barils jour (statistique 2012)[30]. En Algérie, la société nationale Sonatrach a repris ses explorations pétrolières offshore au printemps 2011 dans une zone qui s'étend au large entre Mostaganem et Annaba (Bône). Une autorisation de prospection d'hydrocarbures a été délivrée à la Sonatrach par l'Agence nationale pour la valorisation des ressources en hydrocarbures (Alnaft) sur un périmètre dénommé "offshore Bejaia (Bougie)-Annaba " dans les eaux territoriales de Jijel (Djidjelli) [31].

### 2.3.2 Produits raffinés

La distillation des pétroles bruts conduit à une très grande diversité de produits raffinés que l'on peut très sommairement classer comme suit :

- *Les composés pétroliers dont le point d'ébullition est inférieur à 200<sup>0</sup>C* et qui contiennent des composés ayant de 4 à 12 atomes de carbone. Ce groupe comprend les carburants pour automobile [29].
- *Les coupes de distillation intermédiaires*, avec les composés ayant de 12 à 25 atomes de carbone ont des points d'ébullition situés entre 185<sup>0</sup>C et 345<sup>0</sup>C. Ce groupe comprend des produits tels que les carburants pour moteurs diesel rapide, des combustibles pour chauffage domestique et installation industrielles de faible puissance[29].
- *les coupes groupant des composés possédant de 25 à 36 atomes de carbone* et ayant des points d'ébullition entre 345<sup>0</sup>C et 560<sup>0</sup>C. Ce groupe comprend les cires, les huiles de lubrification et produits de base pour la production d'essence par craquage catalytique. Il contient également les combustibles lourds pour bateau de type bunker C[29].
- *Les résidus pétroliers de distillation*, généralement de nature asphaltique. La composition exacte d'un produit raffiné quel qu'il soit dépend de la composition du pétrole brut dont il provient et de la nature des processus de distillation et de craquage utilisés [29].

## 2.4 Les deux types de pollution par les hydrocarbures

### 2.4.1 Pollution provoquées par l'activité humaine

Des millions de tonnes de produits pétroliers bruts ou raffinés sont déversés chaque année dans les océans ; les accidents de pétroliers n'étant pas - et de loin - la seule cause de pollution. La cause première est l'apport des continents par le deversement les fleuves et rivières et, en second lieu, le déballastage des pétroliers [29].

On estime qu'environ 220 000 navires de plus de 100 tonnes se croisent en Méditerranée



chaque année, déversant 250 000 tonnes d'hydrocarbures. Ce déversement est le résultat d'opérations de navigation (telles que le déballastage, le lavage des citernes, la mise en cale sèche, les fiouls et huiles de vidange, etc.) et se produit dans une zone qui a été déclarée depuis 1973, par la Convention MARPOL 73/78, comme une zone marine spéciale c.-à-d. une zone dans laquelle les rejets d'hydrocarbures sont virtuellement interdits. Les rejets de HAP varient selon le type d'hydrocarbure déversé et l'on estime que leur quantité se situe entre 0.3 et 1 000 tonnes par an [33].

Les voies du trafic maritime pétrolier passent près de la côte algérienne. 150 millions de tonnes d'hydrocarbures y sont transportées chaque année (sur les 500 millions de tonnes/an d'hydrocarbures transportées au total en mer Méditerranée), ce qui correspond au transit de 1 800 pétroliers par an. En outre, plus de 50 millions de tonnes d'hydrocarbures empruntent chaque année les terminaux pétroliers des principaux ports algériens (Arzew, Bethioua, Bejaia et Skikda), avec d'importantes fuites d'exploitation en mer (10 000 tonnes/an). Les opérations de déballastage sont également responsables du déversement de quelque 12 000 tonnes supplémentaires d'hydrocarbures par an dans les eaux côtières du fait que les installations de réception disponibles ne peuvent pas répondre aux quantités de ballast. De plus, une pollution par les hydrocarbures est imputable aux rejets d'eaux usées industrielles et urbaines, de boues toxiques provenant de raffineries de pétrole à Alger, Oran et Skikda et de la production de gaz naturel. En raison de la présence d'activités pétrolières en Algérie, les sédiments portuaires et côtiers présentent de fortes concentrations en hydrocarbures pétroliers totaux ainsi qu'en HAP [34].

De surcroît, environ 80 000 tonnes d'hydrocarbures ont été déversées accidentellement dans la mer Méditerranée et dans ses parages durant la période 1990-2005 en raison d'accidents de la navigation (prise en compte des accidents ayant occasionné des déversements de plus de 700 tonnes). Les quatre principaux sont responsables de 77 % de la quantité déversée accidentellement. La répartition de ces déversements accidentels d'hydrocarbures en Méditerranée selon le PNUE-WCMC [35] est donnée au tableau 2.1. Selon les statistiques du Centre régional méditerranéen pour l'intervention d'urgence contre la pollution marine accidentelle (REMPEC)[36], 82 accidents impliquant des déversements d'hydrocarbures ont été enregistrés entre janvier 1990 et janvier 1999 et la quantité de pétrole déversée s'élevait à 22 150 tonnes [36]. Les accidents aux terminaux pétroliers et les déversements de routine provenant d'installations terrestres (estimés à 120 000 tonnes/an [37]), contribuent à des concentrations élevées d'hydrocarbures dans leur voisinage.

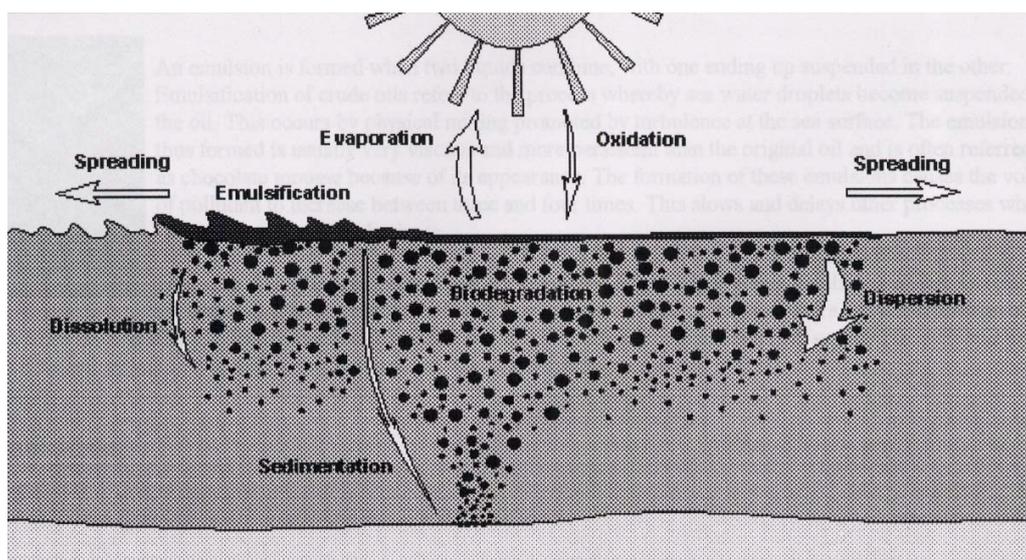


FIGURE 2.3 – Devenir du pétrole en mer [29]

## 2.5 Comportement et devenir des hydrocarbures dans le milieu naturel.

Une fois déversé, le pétrole a immédiatement tendance à s'étaler sur la surface de l'eau (2.3). Ce processus, d'abord provoqué par la gravité, dépend aussi des caractéristiques physico-chimiques du pétrole (densité, viscosité etc.) et des qualités physiques de la mer au moment et à l'endroit du déversement.

Avec le temps, l'altération modifie les caractéristiques physico-chimiques du pétrole, provoquant une augmentation de la résistance à l'étalement. Ce processus se freine donc de lui-même. En théorie, dans des conditions d'eau calme, une nappe forme un cercle régulier dont le diamètre augmente huit fois dans l'heure qui suit le déversement puis ensuite cinq fois avant la fin de la semaine, après quoi l'altération est telle que le comportement est totalement différent. Mais le vent, les vagues et la force du Coriolis contribuent à l'étirement, au déplacement et la fragmentation de la nappe, sa vitesse de déplacement étant, en général, évaluée de 1 à 3p.100 de celle du vent. Les courants marins interviennent de façon moindre dans la mobilité des nappes[29].

### 2.5.1 Evaporation

L'évaporation des produits volatils contenus dans le pétrole est immédiate et entraîne une importante modification des propriétés du reste de la nappe. Ce phénomène peut provoquer l'élimination de 30 à 50p. 100 des hydrocarbures d'un brut typique et le taux

de perte par évaporation décroît de façon exponentielle avec le temps. Dans le cas d'un déversement accidentel la quasi-totalité des hydrocarbures ayant moins de 15 carbones par molécule s'évapore dans dix jours : les plus légers disparaissent de la surface en quelques heures seulement. On ignore le devenir de ces hydrocarbures à bas poids moléculaire dans le réservoir atmosphérique, notamment en ce qui concerne leur retour éventuel à la mer. Les hydrocarbures qui comptent de 15 à 25 carbones s'évaporent en proportion moindre, la plupart restent dans la nappe.

L'évaporation est favorisée par l'action du vent et des vagues, mais ralentie par l'épaisseur de la nappe. Le vent et les vagues induisent également la formation d'aérosols : les vagues provoquant des bouillonnements, l'éclatement de bulles de pétrole projette des particules de polluant dans l'atmosphère. Selon les conditions atmosphérique, ces particules peuvent être redéposées à quelques mètres seulement ou être transportées à plusieurs centaines de kilomètres[29].

### 2.5.2 Dissolution

Plus le poids moléculaire d'un hydrocarbure est faible, plus cet hydrocarbure est soluble dans l'eau. La solubilité des hydrocarbures à chaîne droite, dans l'eau distillée exprimée en partie par million est la suivante :

$$C_5, 400 ; C_6, 10 ; C_7, 3 ; C_8, 1 ; C_{12}, 0.01 ; C_{30}, 0.002.$$

La solubilité de la plupart des composants du pétrole est donc faible, mais les volumes d'eau concernés sont tels qu'une quantité non négligeable peut passer en solution. Pour un nombre déterminé d'atomes de carbone, la solubilité augmente avec la non-saturation des chaînes et la présence d'un cycle. De même la présence de substitution influe, ainsi, les solubilités respectives de composés aromatiques tels que le benzène, le toluène et les xylènes sont respectivement de 1800, de 500 et de 175 p.p.m.(voir tableau 2.2).

En outre, la mise en oeuvre de processus de dégradation physico-chimique et biologique peut conduire à des composés plus solubles. Par exemple, l'oxydation du n-octane (solubilité 1 p.p.m) donne l'acide octanoïque (solubilité 600 p.p.m).

TABLE 2.2 – Solubilité des hydrocarbures pétroliers dans l'eau distillée [38].

Nbre de Car- bones	Alcanes	Solubilité (ppm)	Cyclo- Alcanes	Solubilité (ppm)	Aromatiques	Solubilité (ppm)
1	méthane	24	-	-	-	-
2	éthane	60	-	-	-	-
3	propane	62	-	-	-	-
4	n-butane	61	-	-	-	-
5	n-pentane	39	cyclo-pentane	156	-	-
6	n-hexane	9.5	cyclo-hexane	55	benzène	1780
	2-méthyl pentane	13.8	-	-	-	-
7	n-heptane	2.9	-	-	toluène	515
8	n-octane	0.7	cyclo-octane	7.9	xyène	175
18	-	-	-	-	chrysène	0.002

### 2.5.3 Emulsification

Ce facteur est très important dans le processus conduisant à la disparition du pétrole de la surface de la mer. Les deux types d'émulsions eau-dans-le pétrole et pétrole-dans-l'eau peuvent se former. La teneur en eau des émulsions eau-dans-le pétrole est fonction du type de pétrole considéré. Les émulsions d'eau-dans-le pétrole, connus sous le nom de "mousse au chocolat", très stables et peu accessibles aux divers processus de dégradation, sont considérées comme les précurseurs de résidus goudronneux présents sur les plages et en mer, après dissolution et altérations chimique d'une partie des composants de ce type d'émulsion. Dans certaines circonstances la dispersion des émulsions de pétrole dans l'eau est telle que le diamètre des gouttelettes ne dépasse pas 0.5 micromètre. Dans ce cas, un millilitre de pétrole peut former  $16 \times 10^{12}$  gouttelettes dont la surface totale est de 13 m<sup>2</sup> [38]. Cette dispersion facilite dans d'énormes proportions la dégradation physico-chimique et biologique des hydrocarbures. Dans des régions calmes les gouttelettes regagnent la surface [29].

### 2.5.4 Sédimentation

La sédimentation est le passage du pétrole de la masse d'eau ou de la surface vers le fond ; elle se présente lorsque la densité des résidus goudronneux excède celle de l'eau de mer. Ce phénomène est provoqué essentiellement par deux processus :

- Dans les eaux côtières, peu profondes, des mouvements turbulents peuvent apporter en surface du matériel sédimentaire en suspension. Après contact avec les particules de pétrole, le sédiment adhère à ces dernières et provoque le coulage de la masse pétrole-sédiment. Certains pétroles bruts et les fractions de distillation les plus lourdes, tels que le Bunker C, ont des gravité spécifiques très proches de l'unité. L'incorporation à ces produits de très petites quantités de matières minérales est alors suffisante pour amorcer le processus de dépôt.

- Le vieillissement des produits pétroliers avec l'évaporation et la solubilisation des composés de faible poids moléculaire augmente leur densité. Ces modifications combinées avec le processus d'oxydation et de dégradation, aboutissent à la formation de glomérules ou boules de goudron semi-solide qui flottent en surface. Une dégradation plus poussée de ces particules goudronneuses conduit à la formation de formes plus petites et plus denses qui coulent sur les fonds marins [29].

### 2.5.5 Oxydation

Les réactions d'oxydation, induites par la lumière, produisent des composés souvent bactéricides (acide salicylique) ou tensio-actif, ce qui augmente l'émulsification du pétrole. Des métaux comme le vanadium peuvent favoriser ces réactions alors que certains composés souffrés les inhibent.

Le taux d'oxydation dépendra des différentes substances contenues dans le pétrole ; ainsi les naphthalènes alkyl-substitués seront plus rapidement oxydés que les alcanes normaux. Des études indiquent que si, le processus d'évaporation affecte principalement des molécules (nombre de carbone inférieur à 13) qui sont biodégradées (50 p.100) après 15 jours, à l'exception toutefois des paraffines ramifiées. En outre, les anthracènes difficilement biodégradables sont aisément décomposés par photo-réduction en 10 jours. Les couches de surface seront plus facilement sujettes à la destruction par processus photo-oxydatifs que les émulsions, les boules de goudrons ou autres résidus pétroliers. Un film de pétrole de  $2.5\mu\text{m}$  d'épaisseur, déposé à la surface de l'eau peut être décomposé après 100 heures d'irradiation lorsqu'on le soumet à une source lumineuse ayant un spectre et une intensité semblables à la lumière solaire [29].

### 2.5.6 Biodégradation

La conception, largement répandue naguère, que les produits pétroliers sont entièrement biodégradables et que les bactéries marines sont en premier lieu responsables de leur dégradation, fait l'objet d'un examen critique et semble erronée. Les expériences variées conduites au laboratoire avec différents types de pétrole aboutissent à des résultats difficilement applicables à l'environnement naturel.

Même si tous les produits pétroliers sont presque biodégradables, la vitesse de dégradation est très variable et peu connue dans les conditions naturelles.

Des facteurs limitants sont à considérer :

- La température. La biodégradation est proportionnelle à ce paramètre.
- Les éléments nutritifs, notamment azote et phosphore, sont généralement présents en quantité insuffisante. C'est le cas des eaux de surface au large où ces éléments sont faiblement concentrés.
- La teneur en oxygène est souvent critique dans les zones confinées (baies, lagunes, fonds marins).
- D'autres facteurs doivent avoir une influence sur la biodégradation : nécessité de substances organiques indispensables au bon développement des colonies bactériennes, présence d'autres sources de carbone que les hydrocarbures, existence de prédateurs se nour-

rissant au détriment des bactéries [29].

### 2.5.7 Pénétration dans les chaînes alimentaires.

La pénétration des hydrocarbures pétroliers dans les chaînes alimentaires marines est clairement démontrée par leurs teneurs importantes dans de nombreuses espèces aquatiques. Les hydrocarbures s'accumulent dans les zones riches en lipides endogènes. En milieu marin, le pétrole peut être absorbé directement par les organismes ou indirectement par l'intermédiaire d'une nourriture contaminée. Après ingestion il sera, selon les cas, stocké, métabolisé ou excrété. Des travaux portant sur le métabolisme et sur les modifications des hydrocarbures pétroliers chez les poissons et les invertébrés marins tels que plusieurs espèces de copépodes indiquent que les hydrocarbures aromatiques et paraffiniques sont dégradés par ces organismes [29].

## 2.6 Généralités sur l'effet biologique de la pollution des mers par les hydrocarbures.

La pollution par les hydrocarbures a pris en mer une tournure inquiétante à la suite de l'activité industrielle humaine, notamment du transport par voie maritime et de l'exploitation " offshore " ainsi que les déversement des fleuves et rivières dans l'environnement marin sans traitement préalable. La pollution par les hydrocarbures se présente sous deux aspects :

- Pollution accidentelle : évidente, choquante et laide. Elle est due aux accidents de navigation ou de forage, la nappe formée au large s'échouant le plus souvent au rivage avant d'avoir "vieillie"
- Pollution chronique : principalement concentrée dans les zones portuaires, elle s'étend souvent vers le large et a tendance, l'huile formant un film à la surface de la mer, à envahir l'océan. Cette pollution provient d'origines variées : vidanges de cales, proximité de raffineries, entretien des machines, petits accidents dans les ports, apports des rivières, pollution urbaine, etc. Cet aspect, plus ou moins invisible, ne présente pas a priori d'inconvénient majeur, mais son extension en fait quelque chose de grave qui doit inciter à la réflexion [39].

D'autre part, selon la composition du polluant, on peut distinguer deux fractions : une fraction lourde et une fraction volatile qui coulent différemment : la première est un peu soluble, tandis que la seconde se dissout en partie et s'évapore rapidement ; donc une nappe qui atteint le rivage après quelques jours ne contient pratiquement que la fraction lourde. Par ailleurs, la toxicité des deux fractions n'est pas la même [39].

### 2.6.1 Effets immédiats

Ce sont ceux que l'on observe lorsqu'une nappe atteint un rivage. Il y a bien sûr un aspect touristique pour lequel il est inutile de s'étendre longuement. Signalons tout de même que, pour éviter le pire, on est souvent obligé d'utiliser des doses massives de détergents, et que ces détergents sont plus dangereux que les hydrocarbures sur le plan de la physiologie des animaux. Il n'est pas besoin non plus de s'attarder dans les mécanismes d'action biologique pour comprendre l'aspect catastrophique d'une nappe venant s'échouer dans une zone d'aquaculture ou de conchyliculture. Là aussi, l'usage des détergents est une parade dangereuse, car les huiles émulsifiées dans l'eau sont plus " disponibles " pour les animaux qu'une nappe superficielle, sans parler de la toxicité propre aux détergents. Les effets biologiques immédiats sur l'environnement naturel ont été très étudiés à la suite de l'accident du Torrey-Canyon qui, il faut le reconnaître, constituait une expérience extraordinaire.

D'une façon générale, la marée noire du Torrey-Canyon a été suivie de mortalités massives de coquillages (bigorneaux, patelles ou berniques, balanes), les sites les plus atteints étant ceux où les détergents ont été employés massivement. Ailleurs, en général, quelques individus ont survécu, et même la quasi-totalité là où la nappe vieillie a été laissée sur les rochers ; dans ce dernier cas, les algues, elles aussi, résistent assez bien, des pousses nouvelles apparaissent et assurent la survie des plantes plus ou moins recouvertes par le pétrole. Là, l'effet immédiat est surtout d'ordre esthétique [39].

*Un bref rappel des faits : le Torrey-Canyon, le 18 mars 1967, s'est échoué sur les Seven Rocks, entre la Cornouaille et les îles Scilly. La nappe de pétrole a d'abord touché les côtes anglaises, encore " fraîche " puis elle a traversé la Manche et a atteint la côte nord de la Bretagne, cette fois, après vieillissement. Dans les deux pays, des détergents (BP 1002 principalement) ont été employés. On dispose donc des quatre combinaisons, huile fraîche ou vieillie, avec ou sans détergent. On peut ainsi classer, du moins toxique au plus toxique : (1) huile vieillie, (2) huile fraîche, (3) huile vieillie avec détergent, (4) huile fraîche avec détergent [39].*

1. **Etude sur les herbiers** : on désigne sous ce nom les zones recouvertes par des plantes marines que la marée haute recouvre plus ou moins.
  - Effet d'une seule application : destruction plus ou moins profonde des parties émergées, mais la plante en général n'est pas tuée et peut repartir.
  - Selon la saison : les plantes sont d'autant plus sensibles que le temps est plus chaud. Lorsque les plantes sont en fleurs, en général, les fleurs deviennent stériles. Une année peut ainsi être perdue, ce qui est évidemment fatal pour les plantes

annuelles.

- Effet du nettoyage : émulsifiants, brûlage, fauchage, ne réduisent pas la mortalité, au contraire : il vaut mieux laisser le mazout sur les plantes qui s'en remettent
- Effet sur la physiologie des plantes : le pétrole, surtout la fraction légère, volatile, peut pénétrer les plantes, traverser la membrane des cellules qui sont alors détruites. Les phénomènes de respiration et d'excrétion sont aussi bloqués, par obstruction des pores des plantes. Mais ces effets varient beaucoup avec l'espèce végétale atteinte et avec la nature des hydrocarbures, les fractions les plus volatiles étant les plus nocives.

## 2. Etudes sur les hôtes des rochers.

- Les expériences sur le terrain, avec hydrocarbures seuls, provoquent peu de mortalité, principalement par asphyxie avec des huiles vieilles et épaisses. L'emploi des émulsifiants augmente beaucoup la toxicité et entraîne une forte mortalité chez de nombreuses espèces.
- Toxicité comparée de différents bruts. Les effets varient beaucoup selon l'origine et donc la nature du pétrole, et un même pétrole, avec la température. Les tractions les plus légères sont les plus toxiques, et par conséquent, après vieillissement, au cours de la dérive d'une nappe, les effets sont atténués.
- Effets écologiques des nappes qui atteignent le rivage : les peuplements peuvent être affectés soit par empoisonnement, soit par étouffement ou immobilisation. Là aussi, la fraction la plus volatile se montre la plus toxique. Les fractions qui subsistent peuvent toutefois rester collées aux animaux et les gêner dans leur comportement, voire même les étouffer. L'espèce la plus sensible est la patelle (ou bernique) et aussi les balanes les plus hautes sur le rivage.

## 3. Recherches sur les fonds de sable et de vase.

En ce domaine, les effets sont très mal connus et des efforts doivent être faits car ils concernent notamment les fonds chalutables. Le problème est que, dans le cadre d'une expérience, l'observation continue demande qu'on bouleverse trop souvent la zone soumise au traitement, alors que pour les herbiers et les rochers, il suffit de regarder. C'est un domaine complexe car le sol, siège d'une activité microbienne intense, absorbe et fixe les hydrocarbures.

Au laboratoire, une quantité de tests ont été réalisés avec des huiles différentes, sur des espèces variées. En général, bien sûr, à partir d'une certaine concentration, on observe la mort des animaux soumis à l'épreuve.

Le cas du crabe *Chionoécetes bairdii*, étudié par Karinen et Rice en 1974, est intéressant : ce crabe meurt en présence de fortes doses d'hydrocarbures, mais si les doses

sont faibles, ses pattes se cassent et les mues (les crabes ont une carapace rigide et ne peuvent grandir que par mues) sont stoppées. Voilà un exemple qui montre bien le danger de ce genre d'expérience où l'on applique des doses croissantes de produit toxique et où l'on note la concentration à laquelle la mort des individus intervient. Chez le crabe, avant qu'on arrive à la concentration mortelle, la perte des pattes locomotrices est un dommage qui, dans les conditions naturelles de compétition pour la survie et la nourriture, équivaut à la mort.

Chez les autres animaux testés (étoiles de mer, crevettes, poissons, coquillages), on ne note généralement pas d'effet secondaire visible extérieurement avant la mort des animaux qui reste le critère principal de l'expérience. Or, il existe certainement des atteintes à la physiologie des animaux qui les condamneraient dans le milieu naturel. Et la limite de ces expériences réside dans l'impossibilité de les prolonger trop longtemps en simulant les conditions naturelles. On ne mesure souvent que les effets visibles immédiats alors qu'il y a des effets à court et moyen termes tout aussi importants, mais beaucoup moins bien connus, que nous allons examiner maintenant.

Auparavant, signalons que l'interprétation des résultats est gênée aussi par le fait qu'on ne sait pas ce que représente une concentration d'hydrocarbures dans l'eau de mer : ces produits, en effet, ne sont pas très solubles, et les doses utilisées sont supérieures aux taux de solubilité ; les hydrocarbures sont donc soit sous forme de films à la surface (là, si l'animal testé ne vient pas à la surface, il n'est en présence que de la quantité soluble), soit sous forme d'une émulsion de gouttelettes plus ou moins fines.

Le rôle des dispersants est évident ici : il augmente la concentration réelle. De plus, selon la durée de l'expérience, et l'aération du dispositif, le mélange d'hydrocarbures s'appauvrit plus ou moins vite en éléments volatils qui sont les plus toxiques. Tout ceci tend à enlever beaucoup de valeur aux résultats acquis en laboratoire.

### 2.6.2 Effets à long terme

Ce sont les plus difficiles à étudier, à cause du délai d'action, et de la complexité des liens écologiques qui y sont impliqués ; la plupart du temps, on ne peut que les soupçonner : il s'agit, par exemple, des substances cancérigènes qui s'accumulent au cours de la chaîne alimentaire. Si un animal, ou une plante, assimile et fixe dans ses tissus de telles substances sans pouvoir les éliminer ni les modifier, les prédateurs de cet animal vont faire de même, et ainsi de suite. Parallèlement, alors qu'on est parti d'une faible concentration dans l'eau à chaque niveau de la chaîne alimentaire la substance est transmise intégralement alors

qu'un vingtième seulement environ de la nourriture ingérée est utilisée pour la croissance. Il s'ensuit qu'à chaque niveau de la chaîne alimentaire, la concentration en éléments nocifs s'accroît. On arrive ainsi rapidement à des concentrations dangereuses, avec, au terminus de la chaîne alimentaire, l'homme [39].

Qu'en est-il de ce schéma dans la réalité ? Nous sommes loin d'en avoir une idée précise, mais nous pouvons déjà dire qu'il existe, sans qu'il soit nécessairement la règle générale [39].

Conover, en 1971, a observé que 10 % des hydrocarbures émulsionnés dans l'eau étaient absorbés par le zooplancton (ou plancton animal), mais que les excréments de ce zooplancton contenaient 7 % d'hydrocarbures ; absorbés donc, mais aussi rejetés, et l'auteur ne peut pas affirmer si une partie reste et est effectivement fixée dans la matière vivante. On trouve des hydrocarbures fossiles exploités par l'homme dans la chair de certains coquillages. L'estomac des patelles qui vivent sur des rochers pollués peut contenir de 5 à 50 % de pétrole. Payne et Penrose, en 1975, ont montré que les truites d'un lac pollué possédaient l'enzyme qui détruit les carbures aromatiques cancérigènes, alors que celles d'un autre lac, non pollué, ne la possédaient pas. Donc, selon les espèces, il y a un comportement différent vis-à-vis des gouttelettes de pétrole qui sont ingérées ou non, et une excrétion plus ou moins importante [39].

Lee, Sauerber et Benson (1972), avec certains hydrocarbures radio-marqués, montrent que ces substances traversent les branchies des poissons, sont métabolisées au niveau du foie, passent dans la bile, puis sont excrétées par l'urine. Le 3-4 benzopyrène, qui est hautement cancérigène, est éliminé beaucoup moins rapidement. L'expérience, très précise, est cependant trop courte pour qu'on puisse déceler une fixation de ces substances dans la chair des poissons. Il est toutefois courant dans les zones polluées, que des poissons " sentent le pétrole " et des chercheurs, australiens notamment, ont effectué sur ce sujet de nombreuses mesures. Il est heureux, dans ce cas, que l'odeur forte suffise à les rendre impropres à la consommation humaine [39].

En somme, rien de véritablement très dangereux pour l'homme n'a été prouvé, mais il reste l'impression que, dans la complexité des chaînes alimentaires, il pourrait bien exister des filières par lesquelles nous arriverait en masse ce 3-4 benzopyrène ou d'autres hydrocarbures tout aussi dangereux [39].

## 2.7 Effet sur la santé

En raison de la complexité des hydrocarbures pétroliers totaux, et l'existence d'une vaste documentation sur les produits pétroliers et les mélanges correspondant à certaines

des fractions, dans cette section nous nous basons sur Les hydrocarbures qui suscitent l'intérêt grandissant de la communauté scientifique et qui sont : *les hydrocarbures aromatiques polycycliques* le coupable incontestable des différents dommages causés à la santé humaine.

### 2.7.1 Généralités

Les hydrocarbures polycycliques aromatiques forment un groupe très nombreux de composés. L'US EPA retient 16 substances qui présentent des risques pour la santé humaine et l'environnement. L'OMS dans un rapport récent de 98 en étudie 33, tandis que le RIVM en sélectionne 11. Les données sur la toxicité systémique, aiguë ou chronique, ainsi que celles sur la reproduction seront regroupées dans un cadre global des effets de la famille HAP.

## 2.8 Toxicologie Aiguë

La toxicité aiguë des HAP peut être faible ou modérée. Chez l'animal, par ingestion, les quelques DL50 publiées montrent une faible toxicité. Par inhalation, il n'a pas été décrit d'effet particulier en aiguë, mais les données fiables sont très rares.

Une étude expérimentale sur des rats Fisher a consisté à les soumettre par voie nasale à un aérosol de benzo(a)pyrène, 2 heures par jour, 5 jours par semaine, pendant 4 semaines, à la dose de  $7.7 \text{ mg}/\text{m}^3$ . Aucun effet n'a été observé, notamment sur les parties anatomiques pulmonaires et nasales qui ont été examinées.

Chez l'homme, les manifestations cliniques décrites concernent essentiellement le naphthalène. L'ingestion est suivie de troubles digestifs (nausées, vomissements, douleurs abdominales et diarrhées). Pour des doses importantes peuvent également survenir, des troubles de conscience pouvant conduire à un coma convulsif. L'inhalation de concentrations importantes provoque céphalées, malaise général, agitation et confusion. Des sueurs abondantes sont habituelles ainsi que des troubles digestifs.

La dose létale est de 5 000 à 15 000 mg pour un adulte et de 2000 mg pour un enfant. Après contact cutané ou ingestion, l'intoxication aiguë se caractérise aussi par une anémie hémolytique aiguë et peut également toucher le fœtus par la voie transplacentaire. Le produit est modérément irritant pour l'oeil et la peau [40].

## 2.9 Toxicologie Chronique

### 2.9.1 Effets systémiques

Très peu d'effets systémiques ont été décrits pour les HAP. Chez la souris, l'administration de fluoranthène par voie orale pendant 13 semaines (250 mg/kg/j chez la femelle, 500 mg/kg/j chez le mâle) a engendré au niveau du rein une régénération tubulaire, un infiltrat interstitiel lymphocytaire ainsi qu'une fibrose.

### 2.9.2 Toxicité cutanée (en dehors de la cancérogenèse)

L'effet sur la peau des différents HAP est variable. Les HAP faiblement ou non cancérogènes sont généralement inactifs sur la peau (pérylène, benzo(e)pyrène, phénanthrène, pyrène, anthracène, acénaphène, fluorène, fluoranthène) tandis que les hydrocarbures cancérogènes provoquent une hyperkératose (benz(a)anthracène, dibenzo(a,h)anthracène, benzo(a)pyrène). Les vapeurs d'anthracène et de naphthalène sont légèrement irritantes pour l'œil. Le benzo(a)pyrène a entraîné une hypersensibilité de contact chez des cobayes et des souris.

Des verrues ont été décrites lors d'application chez l'homme de benzo(a)pyrène à la dose de 1% dilué dans du benzène pendant 4 mois. Les mêmes auteurs ont rapporté des effets cutanés, à type d'exacerbations de lésions préexistantes, lors de l'application du composé précédent chez des patients porteurs de pemphigus ou de xeroderma pigmentosum. De telles observations n'ont pas été décrites chez des personnes présentant des peaux saines.

Des études chez la souris ont montré que l'anthracène pouvait être considéré comme un photosensibilisant. Toutes ces données sur la toxicité cutanée sont cependant très partielles, et prennent rarement en compte le solvant de dilution *d'o* leur interprétation est donc délicate [40].

## 2.10 Effets sur la reproduction et le développement

### 2.10.1 Chez l'homme

Aucune étude n'a été effectuée chez l'homme pour rechercher un effet éventuel des HAP sur la reproduction.

### 2.10.2 Chez l'animal

Pour la reproduction, trois études ont été faites sur le benzo(a)pyrène : deux études chez la souris, et une chez le rat. Ces études montrent qu'il existe une toxicité sur la reproduction chez l'animal, mais qu'elle dépend de la souche, de la voie d'administration et des niveaux de doses administrées.

Des études effectuées avec de l'acénaphthalène, de l'antracène, du fluoranthène, du fluorène sur la souris n'ont pas montré d'effets particuliers [40].

## 2.11 Cancérogénicité

### 2.11.1 Chez l'homme

Aucune donnée épidémiologique ne permet d'incriminer un type de HAP particulier dans le développement des cancers.

Par contre on retrouve des HAP en proportion variable dans les substances suivantes : goudron, créosote, brai de houille, asphalte, bitume, gaz des fours à coke, huiles minérales (filatures de coton, huiles de coupe lorsque ces huiles sont usagées, paraffine semi-raffinée, suie, gaz d'échappement d'automobiles, noir de carbone...).

Or, chez les populations professionnellement exposées à ces produits, il a été démontré un excès de cancers.

C'est le cas des populations exposées aux fumées de goudron, aux gaz et fumées de four à coke, des ramoneurs, qui présentent des cancers cutanés (scrotum, face) et pulmonaires.

Les preuves les plus fortes portent notamment sur les populations des travailleurs de cokerie et d'usine à gaz exposés à des concentrations importantes de HAP (de l'ordre de  $30 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ). L'incidence du cancer du poumon est bien corrélée à la durée d'exposition sur les fours [40].

### 2.11.2 Chez l'animal

De très nombreuses études expérimentales ont été effectuées, par les trois voies d'exposition possibles : pulmonaire, orale et cutanée.

- *Voie orale* : De nombreuses études chez le rongeur ont été effectuées avec des temps d'exposition variables (aigu, intermédiaire, chronique) et pour un certain nombre de HAP (benz(a)anthracène, benzo(a)pyrène, dibenz(a,h)anthracène, acénaphthène, anthracène). Les résultats ne sont pas probants pour les temps courts ou moyens

d'exposition, par contre ils semblent indiquer que le benz(a)anthracène et le di-benz(a,h)anthracène sont cancérigènes à forte dose. D'autres HAP sont possiblement cancérogènes par cette voie [40].

- *Voie pulmonaire* : Les études par inhalation d'HAP purs sont relativement rares. Elles concernent principalement le benzo(a)pyrène. Des tumeurs pulmonaires ont été observées, mais les concentrations utilisées étaient importantes et un des mécanismes possibles peut être une saturation pulmonaire, déjà décrite à ces mêmes concentrations pour des particules inertes. Des études par injections intratrachéales ont également été publiées pour d'autres HAP. Leur interprétation est discutable [40].
- *Voie cutanée* : L'analyse qui suit présente les données expérimentales existantes pour certains HAP.
  - **Benz(a)anthracène** : Une application cutanée ou une injection sous cutanée provoque une augmentation de l'incidence des tumeurs. C'est à la fois un cancérogène complet et un initiateur tumoral : l'administration de 0.57 mg de benz(a)anthracène suivie d'une injection d'acétate de tétradécanoyl phorbol (TPA) induit une augmentation de l'incidence des tumeurs cutanée (36 %) par rapport au lot témoin [40].
  - **Benzo(a)pyrène** : C'est un cancérogène cutané bien connu. Une exposition de 19-20 semaines induit la formation de papillomes et de carcinomes. Une application cutanée hebdomadaire pendant 29 semaines à la dose de 16, 32 et 64  $\mu\text{g}$  montre que les premières tumeurs surviennent entre 12 et 14 semaines après le début de l'exposition pour les deux concentrations les plus élevées et après 18 semaines pour la concentration la plus faible. L'évolution du stade de papillome bénin au stade de carcinome malin est de  $8.1 \pm 4.5$  semaines. Il existe une bonne relation dose-effet, des mécanismes de formation tumorale qui correspondent à la fois à une prolifération cellulaire et à des dommages génétiques [40].
  - **Benzo(b)fluoranthène** : C'est un cancérogène complet et un initiateur tumoral chez la souris Swiss. Ces résultats ont été confirmés. Une relation dose-effet pour les effets cancérogènes dermiques a été établie pour des souris recevant 0.1 à 0.5 % de benzo(b)fluoranthène pendant toute leur vie. Cette étude montre la présence de tumeurs malignes (90 % de carcinomes) dès 4 mois pour la dose la plus élevée. 65 % de papillomes et 85 % de carcinomes sont observés dès le cinquième mois pour une dose intermédiaire. La dose la plus faible pour laquelle

des tumeurs malignes sont observées est 0.1 % (2.9 mg/kg 3 fois par semaine soit 1.2 mg/kg/j)[40].

- **Anthracène** : Le fluoranthène a été testé par application cutanée chez la souris dans différentes études à des doses variant de 1.5 mg/souris/semaine pendant 52 semaines à 100 mg/souris/semaine pendant 82 semaines. Les résultats de ces études ont toujours été négatifs. Le fluoranthène n'est pas un initiateur tumoral. Lors d'une co-administration avec 0.0005 mg de benzo(a)pyrène, il y a apparition de papillomes 1/12 (8 %) avec un délai de latence de 95 semaines [40].
- **Naphtalène** : Il s'est révélé négatif dans les tests cutanés chez la souris à la fois comme cancérogène complet et comme initiateur tumoral [40].

## 2.12 Absorption / Métabolisme / Elimination

Pour pouvoir évaluer le danger intrinsèque de substances chez l'homme il est nécessaire de connaître leur métabolisme. Celui ci est complexe nous développerons principalement le métabolisme cutané. Les HAP sont des composés très liposolubles et sont absorbés par le poumon, l'intestin et la peau.

### 2.12.1 Absorption

#### Par voie cutanée

*(Nous nous basons sur l'absorption par voie cutanée a cause de la nature de notre enquête qui visait la pollution des sédiments qui sont en contacte direct avec l'homme et l'animal a travers l'eau de mer. )*

**Chez l'homme** : Une étude in vitro sur peau humaine montre qu'après 24 h d'exposition au benzo(a)pyrène ( $10 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ ), l'absorption est estimée à 3 %. Sur de la peau de cadavre humain, il est montré que  $23.7 \pm 9.7$  % du benzo(a)pyrène appliqué pénètre dans la peau. Ces données doivent être prises avec précaution, la physiologie de la peau d'un tel modèle ne pouvant être semblable à celle d'un modèle vivant. Ces résultats suggèrent qu'une partie du benzo(a)pyrène ne pénètre pas la barrière cutanée, ce qui limite les concentrations en HAP disponibles pour l'organisme. Dans l'étude de Van Rooij (1993) sur 12 ouvriers d'une cokerie exposés à un mélange de pyrène, la concentration cutanée moyenne variait entre 21 et 166  $\mu\text{g}$  de pyrène par jour. L'absorption cutanée de pyrène par jour variait entre 4 et 34  $\mu\text{g}/\text{j}$  ce qui représente 20 % de la contamination cutanée en pyrène [40].

**Chez l'animal** : L'absorption par voie cutanée du [ $^{14}\text{C}$ ] benzo(a)pyrène chez le rat, la souris, les singes, les cobayes est rapide et importante. L'absorption chez le rat et le

singe dépend du véhicule choisi pour l'administration. Une application de 10 ppm de benzo(a)pyrène dans l'acétone sur la peau des singes montre une absorption moyenne de  $51 \pm 22$  % et de  $13.2 \pm 3.4$  % lorsque le benzo(a)pyrène est mélangé à de la terre. Les organes cibles sont le foie, les reins et les tissus adipeux. L'absorption percutanée de l'anthracène chez le rat est estimée à 52.3 %. Chez le cobaye, l'absorption percutanée du phénanthrène et du pyrène est respectivement de 80 % et 94 %. Il a été montré de grosses différences d'absorption et de métabolisme en fonction des espèces. 10 % de la dose appliquée de benzo(a)pyrène marqué au Carbone 14 (à la concentration de 10 mg/5 cm<sup>2</sup>) pénètre à travers la peau de souris, 3 % à travers la peau humaine, et moins de 0.5 % à travers la peau de cobaye. La formation d'adduits à l'ADN sur la peau de souris a été montrée inversement proportionnelle à la viscosité de l'huile [40].

### 2.12.2 Le métabolisme

Le métabolisme des HAP, et en particulier celui du Benzo(a)pyrène (BaP), a fait l'objet de nombreuses études expérimentales. Schématiquement, il s'agit d'un métabolisme enzymatique qui s'effectue en deux phases. Les enzymes de la phase 1 provoquent des actions d'oxydation, de réduction et d'hydrolyse qui aboutissent à la formation de dérivés hydroxylés qui sont des toxiques. Les enzymes de la phase 2 ont un rôle de détoxification par la formation de composés conjugués qui pourront être rapidement éliminés. Parmi les enzymes de la phase 1, les plus importants font partie d'un grand système enzymatique d'oxydation présent dans les microsomes des cellules, celui de la famille des cytochromes P450. Dans le cas du BaP, ils aboutissent à la formation d'oxyde, puis de dihydrodiol, puis de diol époxydes. Ces derniers se transforment ensuite en tétrols.

Ce système enzymatique microsomal est présent dans de nombreux tissus, en particulier au niveau des tissus pulmonaire, hépatique et cutané. Il a été montré que les HAP et leurs métabolites ont la capacité de stimuler la production enzymatique. Par ailleurs, la capacité d'induction des enzymes des deux phases est génétiquement contrôlée, ce qui explique la grande variété des réactions dans les populations.

Les tétrols sont capables de se lier solidement, par des liaisons covalentes, aux macromolécules des cellules et en particulier aux protéines et à l'ADN pour former des adduits. L'implication des adduits à l'ADN dans les mécanismes de cancérogenèse a été largement étudiée. Une partie de ces adduits, s'ils ne sont pas réparés, provoquent des mutations au sein du patrimoine génétique des tissus et constituent de ce fait un phénomène d'initiation de la cancérogenèse. Il existe cependant dans l'organisme de nombreux mécanismes

de défense et de réparation [40].

### **2.12.3 Elimination**

La voie principale d'élimination est constituée par les selles du fait du métabolisme hépatique. Une autre voie très importante est la voie urinaire qui permet l'élimination des composés conjugués.

## **2.13 Effet de la pollution par les hydrocarbures sur les activités de pêche et mariculture**

La pêche et l'aquaculture peuvent subir directement les dégâts d'une pollution aux hydrocarbures ou indirectement par son impact sur les écosystèmes associés (tq mangroves, herbiers de posidonie et zones de collecte des oeufs). La pêche peut être touchée par des dégâts occasionnés aux bateaux et au matériel de pêche, le matériel le plus exposé étant les filets à poissons et les exploitations piscicoles. Il est très difficile de déterminer si les fluctuations démographiques des poissons sont naturelles ou bien imputables aux hydrocarbures. Les méthodes d'analyses actuelles ne sont pas suffisamment fines pour disculper catégoriquement les hydrocarbures. En revanche, il n'est pas non plus prouvé que les hydrocarbures entraînent une mortalité au large au point de mettre en péril les populations adultes. Les dégâts potentiels sont plus importants dans les eaux peu profondes, en particulier pour les espèces dont les frayères sont limitées. La menace est encore plus grande (mortalité, contamination) dans les parcs à coquillages du littoral, pour les poissons et les fruits de mer des exploitations piscicoles où le risque d'une pollution directe est plus élevé [41].

## **2.14 Effet de la pollution par les hydrocarbures sur les activités sociales et économiques**

Les activités touristiques et balnéaires ont une relation directe avec la qualité de l'eau de baignade et la pollution maritime côtière. Il est clairement remarquable qu'une pollution des côtes et des plages engendre une baisse de fréquentation et par conséquent une baisse de l'activité économique de la région touchée.

## 2.15 Conclusion

Dans le cadre de l'évaluation du danger des HAP auxquels sont exposés les bénévoles, seule la voie cutanée nous paraît pertinente. Les instances internationales et européennes ont été amenées à classer ces composés comme probablement ou possiblement cancérogènes chez l'homme. Plusieurs HAP ont induit des cancers cutanés chez la souris. Il s'agit du benz(a)anthracène, du benzo(a)pyrène, du benzo(b)fluoranthène, du benzo(k)fluoranthène, du chrysène, du dibenzo(a,h)anthracène, de l'indéno(1,2,3-cd)pyrène.

Certaines études ont montré que le mélange de HAP en majorité non cancérogènes pouvait également induire des cancers chez la souris, et à l'opposé que des HAP non cancérogènes mélangés avec des composés cancérigènes pouvaient en diminuer le potentiel toxique.

Le mécanisme de cancérogenèse est cependant complexe. Les HAP agissent comme promoteur, inducteur et/ou cancérogène complet en fonction des composés. Le rôle du solvant ou de la matrice semble s'avérer capital. Le métabolisme cutané joue un rôle notable; le produit est modifié sur place par des mécanismes de défense complexes, pouvant aboutir à des composés inertes ou toxiques. Une comparaison du métabolisme de la peau de la souris versus celui de l'homme doit être effectuée. La phase de promotion tumorale s'accompagne au début d'une réaction inflammatoire.

La durée d'exposition nécessaire pour engendrer un risque ne peut être calculée simplement. Les données chez la souris sont partielles, ne concernent généralement qu'une substance et ne prennent pas en compte la matrice vectrice (accompagnée également de vecteurs type eau de mer, sable...). Individuellement certains HAP entraînent des cancers chez la souris uniquement à partir d'une exposition quotidienne équivalente à au moins 1/5ème de la vie de la souris (ce qui rapporté à l'homme correspondrait à un minimum de 14 ans) [40].

## Chapitre 3

# Présentation du Golfe d'Arzew et Echantillonnage

### 3.1 Description de la zone d'étude

Le golfe d'Arzew est l'un des golfes les plus importants en Algérie. Dans sa partie occidentale, il reçoit les rejets urbains et industriels associés aux agglomérations implantées le long du golfe, après une purification partielle et incomplète de la plus importante zone industrielle Nord-Africaine. L'augmentation des flux de pollution, liés au développement urbain des dernières années ainsi que les activités économiques en croissance entraînent à terme une pollution conséquente des eaux et sédiments côtiers [86].

#### 3.1.1 Situation géographique

Le golfe d'Arzew représente une des grandes unités du plateau continental Algérien occidental. Il est compris entre le massif d'Arzew (Cap Carbon, 0° 20'W) à l'Ouest et le delta du Cheliff (Cap Ivi, 0° 10'W) à l'Est, ce qui lui confère un développement longitudinal d'environ 50 km. Deux fleuves d'importance très inégale l'alimentent, le Cheliff, majeur, à l'est et la Macta, mineure, à l'ouest. La circulation générale le long des côtes Nord-Africaines est créée par l'entrée compensatrice d'eau atlantique par le détroit de Gibraltar. Il en résulte un courant portant à l'Est, plaqué à la côte par la dérive de Coriolis [87, 88, 89]. Dans le détail, la présence du golfe d'Arzew induit la formation d'un contre-courant côtier portant à l'Ouest [90, 88], ainsi qu'un phénomène de remontée d'eaux profondes dans la partie occidentale [91, 112].

Une partie du golfe d'Arzew qui s'étend de Stidia à Mostaganem sur environ 20 km a fait l'objet d'un échantillonnage des sédiments superficiels de la zone intertidal (voir figure (3.1) et figure (3.2)).



FIGURE 3.1 – Vue d'espace du golfe d'Arzew (prise par l'astronaute Japonais Soichi Noguchi)

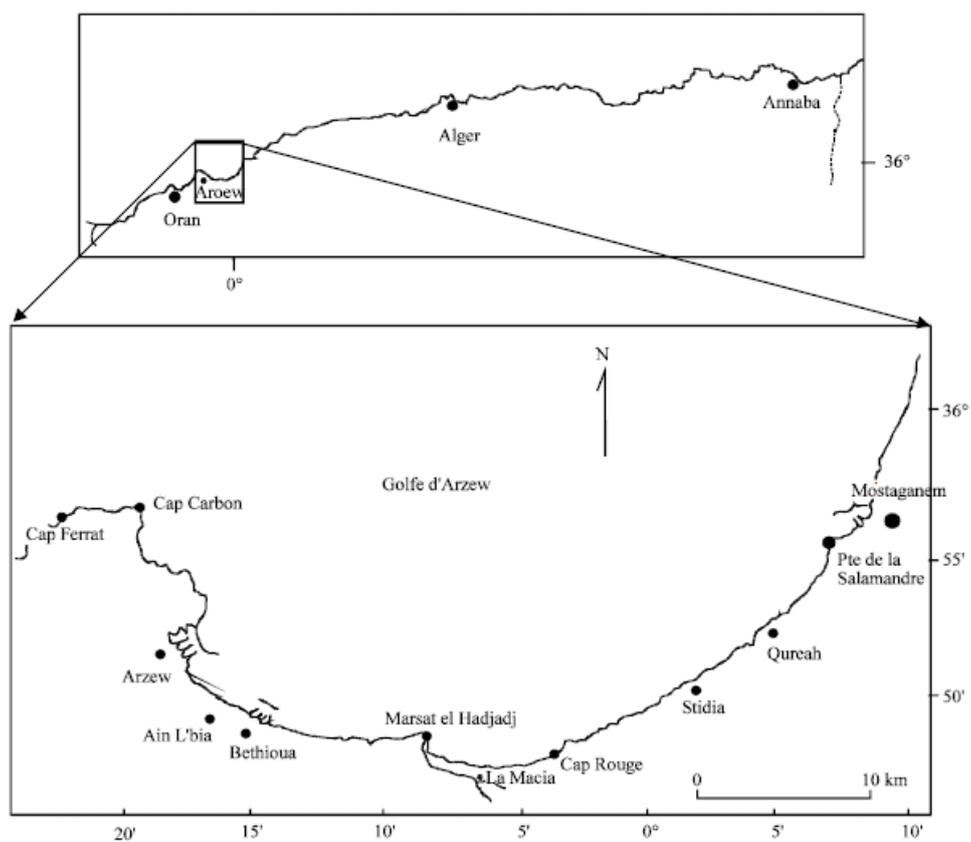


FIGURE 3.2 – Emplacement géographique du golfe d'Arzew[86].

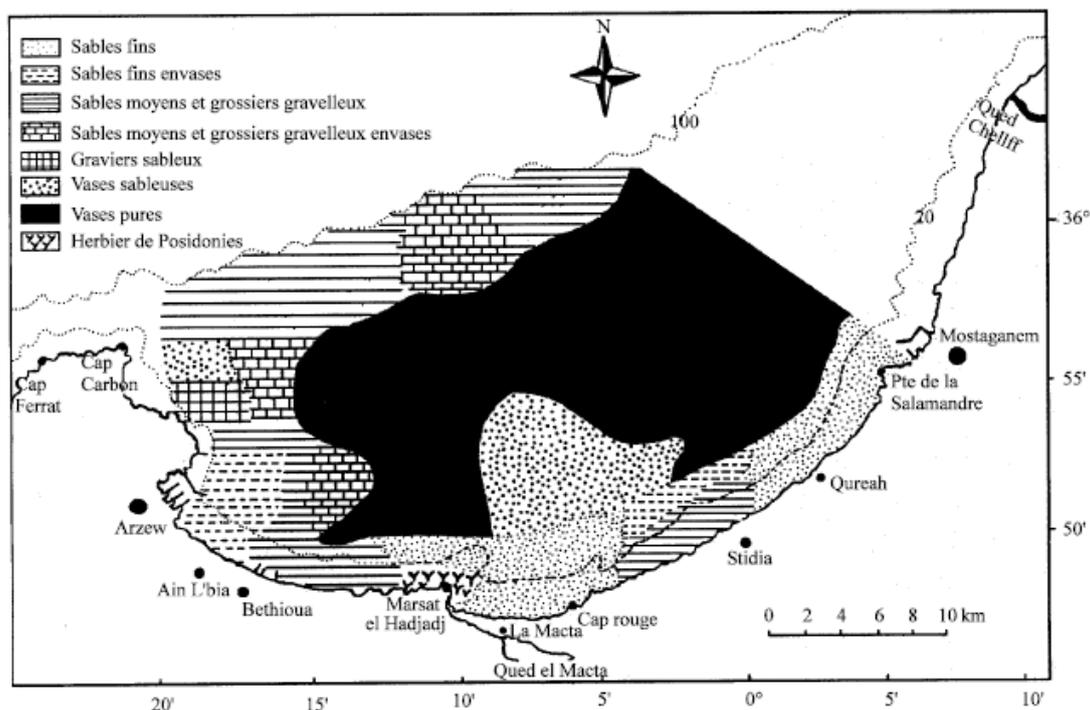


FIGURE 3.3 – Carte sédimentologique du golfe d'Arzew [86].

### 3.1.2 Les grands traits sédimentologiques du golfe d'Arzew

Le golfe d'Arzew est caractérisé par [90] :

- Les sédiments calcaires nettement pélitiques représentés par les vases calcaire-argileuse recouvrent une superficie importante du golfe,
- Les boues argilo-silicieuses au rebord continental tapissant ainsi le golfe d'une grande vasière,
- Une alternance de sable terrigène et de sédiments mixtes ou purement organogènes sur la bordure littorale à partir du cap Carbon jusqu'à Mostaganem. la figure représente la carte sédimentologique du golfe d'Arzew.

### 3.1.3 Circulation générale des eaux dans le bassin méditerranéen

La circulation du courant atlantique, du détroit de Gibraltar au canal de Sicile, présente de fortes différences. A l'Ouest, elle est relativement stable et étroitement liée à la géographie du détroit de Gibraltar et de la mer d'Alboran. Les eaux y forment à la surface une couche d'eau atlantique modifiée (MAW) qui circule d'Ouest en Est le long des côtes Africaines en formant de vastes tourbillons anticycloniques [93]. A la sortie de cette mer, la circulation est pratiquement permanente, dirigée des côtes espagnoles (2°W)

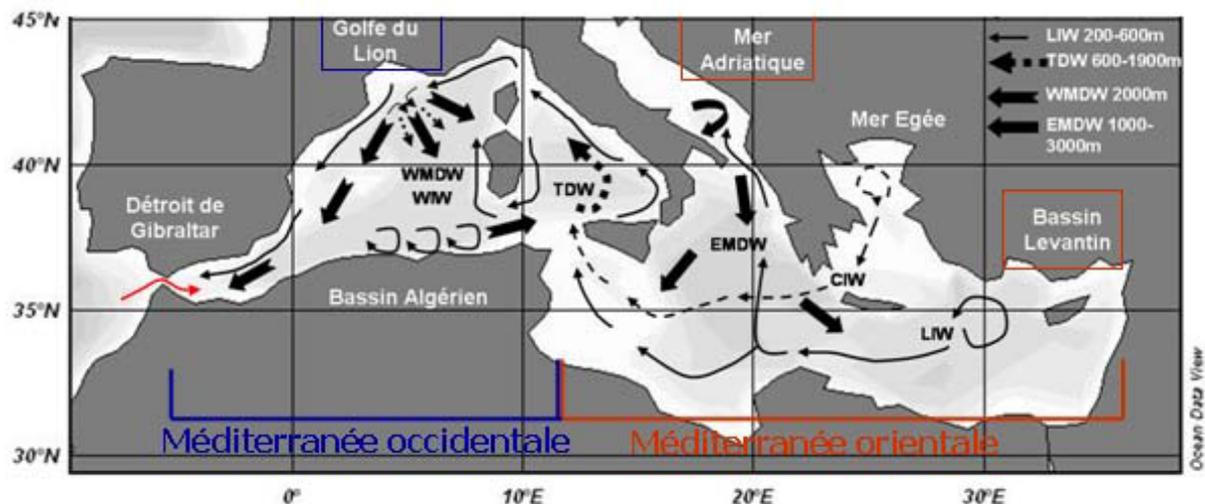


FIGURE 3.4 – Circulation globale en Méditerranée. LIW (eau levantine intermédiaire), TDW (eau dense tyrrhénienne), WMDW (eau profonde du bassin Ouest Méditerranéen), EMDW (eau profonde du bassin Est Méditerranéen) ([93] in [99]).

vers les côtes algériennes ( $1^{\circ}W$ ) ; cette circulation prend ensuite la forme d'une veine de courant qui coule vers l'Est le long de la côte Africaine et devient généralement instable à partir de  $1-2^{\circ}E$  [94]. Arrivé aux côtes Algériennes, le courant porte le nom de "Courant algérien".

Des méandres puis des tourbillons cycloniques et anticycloniques se développent ; les tourbillons dérivent vers l'Est à des vitesses de quelques  $cm.s^{-1}$ , mais seuls les anticycloniques peuvent atteindre 100 km de diamètre (voir (3.4)), puis s'éloignent de la côte, ils peuvent atteindre des dimensions de plus de 200 km et revenir vers la côte interagissant avec la veine de courant [95]. Cette eau est soumise à l'évaporation et au mélange avec les eaux méditerranéennes sous-jacentes ; elle peut atteindre une salinité de 38.3 psu au détroit de Sicile. Au détroit de Sicile l'Eau Levantine Intermédiaire "LIW" contribue aux flux sortant du bassin oriental et pénètre dans le bassin occidental par la mer Tyrrhénienne [93]. Elle circule sous les eaux atlantiques modifiées de surface et participe activement à la formation des eaux profondes du bassin occidental. Le mélange de l'eau superficielle Atlantique et la LIW forment l'eau profonde du bassin ouest méditerranéen "WMDW, West Mediterranean Deep Water", qui plonge dans la zone centrale du golfe du Lion pour tapisser le fond du bassin occidental. L'eau intermédiaire d'hiver "WIW, Winter Intermediate Water", prend naissance sur le plateau continental du golfe du Lion et dans la mer Ligure, et forme une veine d'eau entre la MAW et la LIW, qui se retrouve jusque dans le bassin Algérien [96]. La figure (3.5) et la figure (3.4) illustrent la circulation globale dans

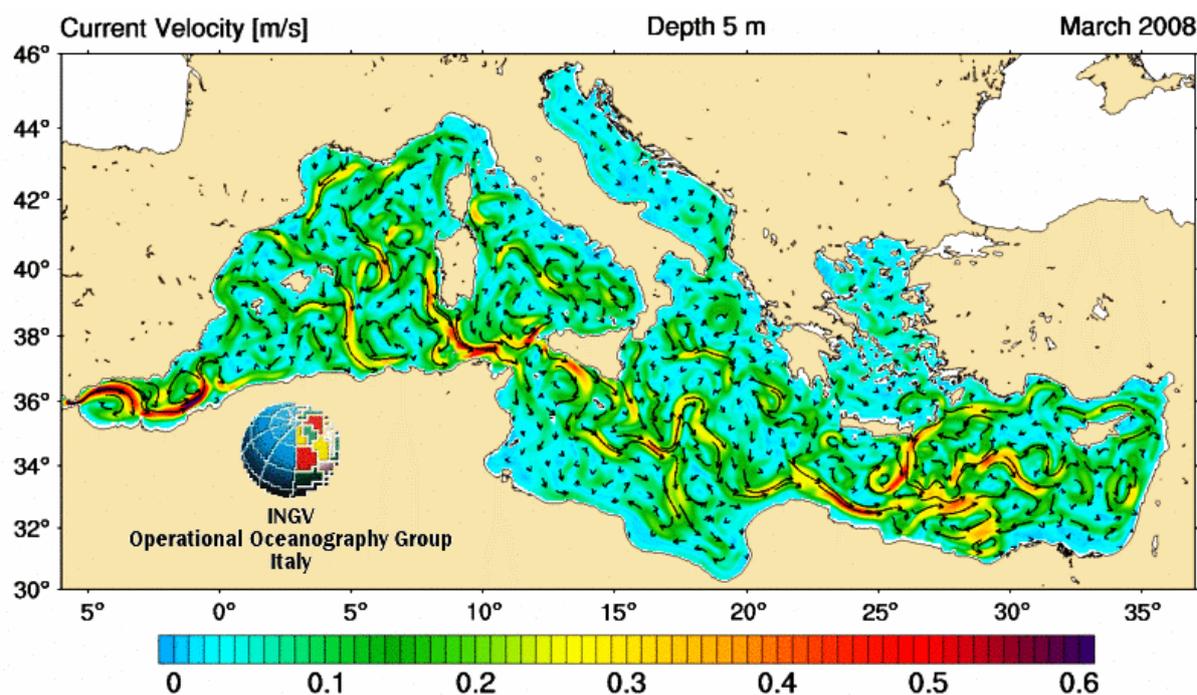


FIGURE 3.5 – Circulation de surface et vitesse des courants

la Méditerranée. Les tourbillons du bassin Algérien joueraient un rôle important dans le transfert des polluants d'un site à un autre. Il est observé dans les baies des courants locaux avec des vitesses de l'ordre de  $0.3 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  [97].

### 3.1.4 Principales pressions anthropiques le long des côtes Algériennes et du golfe d'Arzew particulièrement.

(1) Près de 45% de la population Algérienne réside et active dans les wilayas littorales. En 1998 la population littorale était de 12 564 151 habitants, soit une augmentation de près de 2 millions d'habitants depuis 1987. Cette tendance s'est maintenue, voire accentuée dans certaines zones jusqu'au milieu des années 2000. La population littorale augmente considérablement en période estivale. La densité de la population littorale est également importante : en 1998, elle était de  $280.9 \text{ hab}/\text{km}^2$  pour une moyenne nationale de  $12.2 \text{ hab}/\text{km}^2$ , soit un facteur de près de 23. La population du domaine exclusivement littorale présente une densité très élevée, soit près de  $800 \text{ hab}/\text{km}^2$ , très loin de la moyenne nationale. Cette forte pression humaine, qui le plus souvent s'explique par des considérations socio-économiques, génère de fortes pollutions multiformes (organique, chimique, thermique, bactérienne...) qui ont nécessairement un impact sur la qualité des eaux côtières.

(2) L'industrie Algérienne dominée par les activités pétrochimique, chimique, sidérurgique et aujourd'hui agroalimentaire s'est concentrée dans la bande littorale où l'on recense plus de 50 % des unités industrielles nationales. Les villes d'Arzew et de Bethioua sont des pôles de l'industrie pétrochimique Algérienne et à ce titre elles sont considérées comme les principales sources de pollution par les hydrocarbures. Le Cadastre des déchets réalisé par le Ministère de l'Aménagement du Territoire et de l'Environnement (MATE) met en évidence la présence en zone littorale de 786 unités industrielles, 21 zones d'activités, 13 zones industrielles, 14 sablières, 27 carrières et 91 industries à risque [98].

### 3.1.5 Principales sources de pollution dans le golfe d'Arzew

Le golfe d'Arzew est le réceptacle de diverses sources de pollution :

- Les rejets domestiques des villes ; les eaux usées de la plupart des villes installées le long du golfe se déversent directement en mer sans aucun traitement.
- Les rejets des industries chimiques, pétrochimiques et du chlore-alkali ; en effet la ville d'Arzew est très connue par son complexe industriel qui s'étend sur 12 km le long de la baie d'Arzew. Il regroupe sur une superficie de 3500 ha, une dizaine d'installations industrielles de grandes importances. Même s'il est difficile d'être exhaustif et sans les hiérarchiser on retrouve : les métaux lourds, les hydrocarbures et les composés organiques, l'acide sulfurique, les matières fibreuses et les substances chromiques, les éléments basiques, les composés azotés, les cyanures, les catalyseurs usagés et les goudrons, la soude, les pesticides, les détergents les organo-chlorés. A ceci s'ajoute une autre source de pollution mercurielle de l'industrie du chlore, située à Mostaganem, l'une des dernière unité d'électrolyse a cathode de mercure du bassin méditerranéen.
- Les rejets des centrales thermiques : les eaux de refroidissement des unités de SONELGAZ augmentent la température des eaux marines et leur teneur en chlore (l'unité de Marsat El Hadjadj).
- Le lessivage des sols des grands périmètres agricoles...
- le dégazage sauvage des pétrolier au large du golfe d'Arzew...

#### ♣ Les différents oueds et rejets déversant dans le golfe d'Arzew,[98].

- Oued Chellif ;
- Oued Mahgoun ;
- Rejets des eaux usées urbaines de la ville d'Arzew,
- Rejets de Bethioua et de Mostaganem,
- Rejet de l'industrie du chlore.

- Rejets industriels (industries pétrochimiques) et ceux de la centrale thermique ;
- Rejets du port pétrolier d'Arzew,
- Rejets du port gazier de Bethioua
- Rejets  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  et  $R_4$  (eaux usées domestiques),
- Rejet  $R_5$  situé au niveau de l'oued Mahgoun (eaux domestiques et de l'hôpital),
- Rejet  $R_6$ , draine les déchets de l'usine de liquéfation,
- Rejet  $R_7$  (à l'extérieur du port) provient de la raffinerie et METHANOL,
- Rejet  $R_8$  (à l'extérieur du port) provient de l'usine d'ammoniac (SONATRACH).
- Rejet  $R_1$  à l'intérieur du port (eaux domestiques et pluviales),
- Rejet  $R_2$  à l'extérieur du port (eaux domestiques, pluviales et surtout industrielles).

(3) Les eaux usées sont l'une des causes majeures si ce n'est la plus importante source de dégradation de l'écosystème marin côtier Algérien. Ces eaux usées chargées pour l'essentiel de matières organiques, de matières en suspension, de détergents et des huiles lubrifiantes génèrent des pollutions organiques et chimiques. Cette situation est aggravée par le déficit en traitement des eaux avant leur rejet en mer dans la plupart des cas. La quasi-totalité des stations d'épuration sont soit inopérantes ou fonctionnant par intermittence ou partiellement. Le déficit du prétraitement dans les entreprises et l'absence de prise en charge que pose l'élimination des boues d'épuration compliquent la situation.

## 3.2 Les Beachrocks ou "Grès de plage"

Selon le dictionnaire géologique [100], *les grès de plage ou "beachrocks" sont des grès friables à ciment calcaire qui se constitue sur certaines plages à sédimentation carbinatée.* Par extension, on utilise cette expression même lorsque les éléments de la roche sont en grande partie, ou même uniquement formés de débris calcaire. Ce qui est connu en morphologie littorale sous le nom de beachrock est un sédiment de plage consolidé par un ciment calcaire, qui se rencontre couramment dans les mers coralliennes. Cette consolidation intertidale est un phénomène actuel. Le morphologue non averti des mers chaudes peut, en voyant un grès à coquilles marines ou fragments coralliens affleurer sous le sable d'une plage, croire au premier abord qu'il s'agit d'une formation ancienne qu'un enlèvement temporaire du sable actuel a révélée : interprétation qui serait la bonne dans la plupart des cas sur des côtes de mers tempérées. Mais un examen plus attentif montre que c'est là une erreur. Le beachrock englobe souvent des produits de la civilisation la plus contemporaine, tels que, dans les îles du Pacifique, des bouées de verre de filets japonais et des bouteilles de Coca-Cola. Cela ne veut pas dire, que tous les beachrocks soient exactement du même âge. Du fait même que c'est une formation continuant à s'élaborer, il y

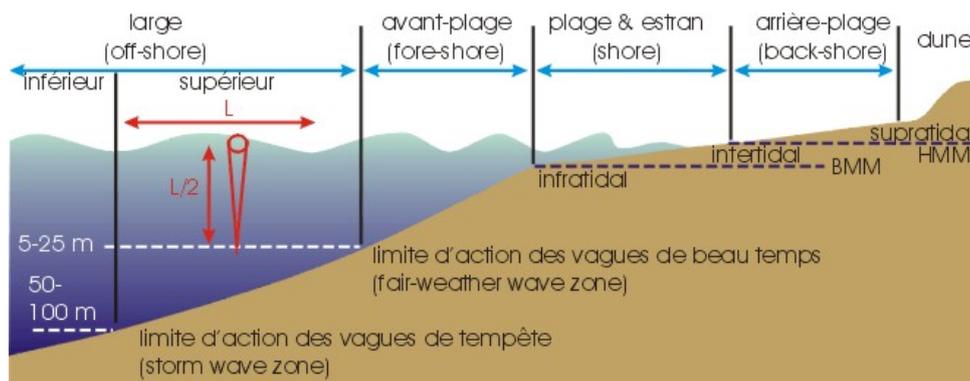


FIGURE 3.6 – zonation bathymétrique de la plate-forme continentale[101].



FIGURE 3.7 – **A** : Beach-rock le long de la plage de Coral Bay. **B** : détail d'un beach-rock montrant l'incorporation de coquilles et de fragments de grès (flèche), Australie,[101].

en a de plus ou moins anciens dans l'Holocène, et même dans le Pleistocène (voir figures 3.6, 3.7, 3.8).

Il nous paraît utile de donner plus spécialement le nom de beachrock aux grès de plage à ciment calcaire, et de ranger sous une autre rubrique les grès de plage à ciment ferrugineux. Ceci, parce que les problèmes de genèse ne sont pas les mêmes, ni non plus l'aspect et la répartition. Les grès de plage ferrugineux sont plus banaux que le beachrock calcaire. Des ferrailles d'épave gisant sur une grève tempérée ou tropicale dans la zone intertidale entraînent rapidement une cimentation du sable et des galets voisins par l'oxyde de fer. Les consolidations ferrugineuses de formations alluviales ou éluviales à la base de falaises sont fréquentes sur les côtes tempérées ; on les explique par une précipitation quasi totale du fer amené en solution par les eaux d'infiltration continentales, en raison du pH des eaux marines et dans les conditions de pH liées au contact de l'atmosphère. Les Bactéries peuvent jouer un rôle important. Mais il peut exister des consolidations mixtes, et, lorsque le carbonate de calcium entre pour au moins une part dans le ciment, on peut, (pensons-nous) *parler de beachrock*[102].

### 3.3 Du sédiment à la roche :la Diagenèse

On appelle diagenèse les transformations physiques, chimiques et biochimiques que subissent les sédiments après leur dépôt pour aboutir aux roches sédimentaires consolidées. Notons qu'il s'agit d'un continuum de transformations qui débute par *l'halmyrolyse* (phénomènes d'altération et de cristallisation à l'interface eau de mer-sédiment), se poursuit par la diagenèse proprement dite et s'achevent avec le *métamorphisme*.

#### 3.3.1 Les facteurs de la diagenèse

Ils sont à la fois biologiques, physiques, et chimiques. Les deux derniers accroissant leur influence au fur et à mesure de l'enfouissement des sédiments qui est accompagné d'une augmentation de température et de pression.

#### 3.3.2 Les facteurs biologiques

Les plantes, par les acides de leurs racines et par la formation de complexes organiques et de l'humus, les animaux psammivores qui homogénéisent les sédiments (bioturbation), l'homme enfin qui modifie l'évolution normale du sol jouent un rôle important dans les phénomènes actuels de diagenèse superficielle. L'action des bactéries apparaît aujourd'hui comme constante et fondamentale. Sur un fond marin vaseux, on a évolué à  $63.10^{10}$  le nombre de bactéries par gramme à une profondeur de 5 cm. La dolomitisation, formation de carbonates, de phosphates, de pyrite, du pétrole et des charbons sont tributaires d'actions bactériennes au cours de la diagenèse.

#### 3.3.3 Les facteurs physiques

la dessiccation des sédiments aquatiques amène leur durcissement et modifie leurs propriétés physiques. La teneur en eau passe de 10 à 5% quand une argile se transforme en schiste. L'eau ainsi expulsée demeure emprisonnée sous pression et peut jouer un rôle dans la cimentation des roches voisines. La compression des sédiments diminue leur porosité et favorise leur déshydratation. L'importance de cette *compaction mécanique* est fonction de la granulométrie. Elle est d'autant plus accentuée que les sédiments sont fins. A cette compaction mécanique, peut s'ajouter une *compaction chimique*. La compaction conduit alors à des phénomènes de pression-dissolution (dissolution sélective sur les points de contact des grains subissant la contrainte maximum) aboutissant dans les calcaires à la formation de stylolithes. Ces processus, peu efficaces dans le cas des argiles, peuvent

jouer un rôle important pour les sables et les calcaires, où associés aux cimentations, ils contribuent à réduire la porosité.

### 3.3.4 Les facteurs chimiques :concrétions, cimentation, lithification

Les eaux qui s'infiltrent dans les sédiments émergés entraînent les éléments solubles de la surface(surtout le  $\text{CaCO}_3$ , mais aussi la silice, le fer) à une faible profondeur où ils précipitent et forment des illuvions (poupée du Loess, alios des sables). Sous climat tropical à saison alternantes, la silice solubilisée en période humide cimente les sables en grès en période sèche. La mobilisation de silice peut se faire aux dépens d'un minéral argileux : c'est ainsi que la calcédonite des meulières altérites (meulières de Brie par exemple) provient de la transformation de la kaolinite en illite avec libération de silice. Les éléments minéraux des solutions peuvent, en précipitant, cimenter la roche qui les contient. Le ciment provient le plus souvent de la roche elle-même mais peut aussi être fourni par des roches voisines, via les eaux interstitielles, au cours de l'enfouissement. La description du diagénèse en général est tirée d'un manuel de géologie [104], en l'absence de références détaillés sur les beachrocks du golfe d'Arzew.

### 3.3.5 Diagenèse des beachrocks

La structure du beachrock, qui doit être considérée d'assez près avant qu'on envisage le problème de l'origine, a été examinée en plaques minces au microscope par de nombreux chercheurs. Il résulte des descriptions publiées que cette structure est très diverse. A côté des éléments macroscopiques, le microscope montre une fraction fine pouvant comprendre des éléments minéraux tels que des grains de quartz, des fragments de roches volcaniques ou sédimentaires variées, et des éléments organogènes comme des Foraminifères, des Algues, des débris de Bryozoaires, des spicules de Spongiaires, etc. La variabilité des éléments ne doit pas étonner : elle reflète simplement la diversité des milieux intertidaux où le beachrock se développe. Ce qui est plus important, c'est la variabilité du ciment calcaire lui-même. Il est décrit comme étant constitué, tantôt d'aragonite (prédominante dans les échantillons étudiés en Floride, à Bikini, aux Bahamas), tantôt de calcite (prédominante dans les échantillons de Porto Rico), tantôt de l'une ou de l'autre (à Saipan, en mer Rouge), tantôt de cristaux pour lesquels les mesures d'indice de réfraction donnent des valeurs intermédiaires entre l'aragonite et la calcite (à Madagascar) ; en d'autres cas encore, le ciment est une boue calcaire cryptocristalline, et peut garder cette structure même sous de très forts grossissements. La calcite ou l'aragonite se présentent très souvent sous forme aciculaire, c'est-à-dire en fines aiguilles. On voit aussi ailleurs la

calcite constituer des couronnes de granules autour des grains originels du sédiment ; et la calcite grenue peut former un enchevêtrement en mosaïque entre les grains détritiques, comme au cap Mondego. Les vides entre les grains originels sont plus ou moins comblés selon les échantillons. Il n'y a pas de différence systématique de structure entre le ciment des beachrocks tropicaux d'une part, et celui des grès macroscopiquement analogues des régions tempérées d'autre part, mais les seconds présentent la même variabilité que les premiers, comme le montrent les descriptions de Van Straaten (beachrocks des Pays-Bas et du delta du Rhône : notamment, tantôt calcite et tantôt aragonite. En Grèce, c'est de la calcite).

Il est concevable que cette variabilité de texture du ciment résulte d'une évolution progressive. C'est ce que pense, en fait, Nestéroff. Dans une série d'échantillons prélevés sur une même plage de la mer Rouge, en des beachrocks à divers états de consolidation, le début de lithification lui apparaît lié à un dépôt de carbonate de calcium amorphe ; puis se développe un réseau d'aiguilles d'aragonite à partir du calcaire amorphe ; ce réseau aciculaire s'étend de plus en plus dans les vides de la roche ; dans les vieux beachrocks, les aiguilles d'aragonite sont remplacées par des rhomboédres de calcite ; et, finalement, les grains de sable sont à leur tour recristallisés.

Une obturation progressive des vides est également décrite par Berthois dans le grès calcaire de type beachrock qu'il a recueilli dans l'estuaire de la Loire. On constate d'abord un enduit de très petits grains de calcite sur les grains minéraux ou organogènes ; puis un développement d'aiguilles de calcite perpendiculaires aux éléments porteurs ; puis un allongement des aiguilles ; puis un entrecroisement de ces aiguilles en entrelac ; et enfin une obturation des vides originels par un feutrage général des cristaux.

Il y a des différences importantes entre les deux descriptions, mais dans les deux cas on saisit une évolution dans un sens bien déterminé. Le développement dans les vides des aiguilles, soit de calcite, soit d'aragonite, est également indiqué dans la description de Van Straaten (Pays-Bas), et la vraisemblance d'un passage dans le temps de l'aragonite à la calcite est exprimée par Kaye dans son mémoire sur Porto Rico. Là encore, on remarquera que des observations analogues sont faites dans des beachrocks tropicaux et dans des beachrocks tempérés, ce qui paraît indiquer que les ressemblances d'aspect macroscopique correspondent à une réelle similitude de formation. Mais sous quelle influence le ciment se constitue-t-il entre les grains originels, autrement dit, pourquoi se forme-t-il du beachrock ? Des réponses différentes ont été apportées à cette question. Toutes ont été l'objet de critiques, et le problème n'est pas résolu.

La théorie explicative la plus simple, celle qui vient tout de suite à l'esprit, consiste à dire que le carbonate de calcium est précipité par évaporation de l'eau de mer à marée basse : ce qui rendrait compte de la répartition essentiellement tropicale du beachrock. Selon une théorie voisine, également de caractère physico-chimique, le carbonate de calcium viendrait d'eaux douces qui s'en sont chargées hors du milieu marin, et qui le précipitent par évaporation ou simplement par venue à l'air libre sur la plage. Certains, comme Sewell et Kuenen, combinent les deux théories. Kuenen distingue en effet, dans les cayes des récifs d'Indonésie, le grès de plage proprement dit, incliné vers la mer, et dû à l'évaporation de l'eau de mer, et le grès de caye, horizontal, dû à l'action de l'eau douce.

On peut chercher à expliquer par les théories physico-chimiques les raisons de l'existence du beachrock sur certaines plages et pas sur d'autres en un domaine restreint. Ainsi, aux îles Hawaï, où l'arrière-pays est tantôt volcanique et tantôt calcaire, on peut supposer, comme hypothèse de travail, que le beachrock existe là où l'eau interstitielle dans le sable est, soit de l'eau de mer saturée en carbonate de chaux, soit de l'eau douce également saturée parce qu'elle vient d'un arrière-pays calcaire ; et qu'il n'existe pas là où l'eau interstitielle est de l'eau terrestre venant de roches volcaniques. On doit tenir compte aussi de l'abondance des précipitations selon les versants. Reste ensuite à voir ce qui se passe en fait. C'est ce qu'ont fait Emery et Cox. Le résultat est que l'hypothèse de travail est généralement vérifiée à Oahu, et encore mieux à Molokai, mais qu'elle ne l'est ni à Maui ni à Hawaï. À Porto Rico, où la même confrontation a été faite par Kaye. Il y a une bonne correspondance du beachrock avec les affleurements calcaires en arrière. Au total, il est fort possible qu'il y ait là une influence, mais les exceptions sont trop nombreuses pour qu'on puisse y voir le facteur principal de répartition. D'autre part, l'explication par les eaux douces est difficilement concevable pour les petites cayes existant sous le climat aride de la mer Rouge, où pourtant le beachrock est très bien développé.

Ginsburg, qui est partisan de l'explication par évaporation de l'eau de mer, a suggéré que le caractère sporadique du beachrock pourrait être dû aux différences de perméabilité des plages. Les plages à forte pente et à grain grossier seraient plus favorables que les autres. La stabilité des plages serait aussi un facteur. Mais Kaye objecte qu'à Porto Rico on trouve du beachrock en des plages à très mauvais drainage, et qu'il en existe parfois directement sur la roche en place (on peut dire la même chose de beachrocks à basalte de Madagascar). En outre, il en existe aussi sur des plages sujettes à de forts démaigrissements, ces derniers étant d'ailleurs souvent la cause de l'apparition du beachrock en surface. Contre l'explication physico-chimique par évaporation de l'eau de mer, on a

d'autre part invoqué l'existence de beachrock en des régions sans marées ou à marées insignifiantes, en disant qu'il n'y a pratiquement pas là de basse mer permettant l'évaporation. Ceci n'est pas exact, car, dans les mers à marées faibles, il existe généralement des variations de niveau liées au vent ou à la pression barométrique, qui créent des dénivellations suffisantes et assez fréquentes pour permettre le jeu du mécanisme présumé. Au total, ce sont les explications physico-chimiques qui ont été le plus souvent proposées.

Une autre théorie, ou plutôt groupe de théories, est de caractère biologique. Le beachrock serait dû à l'action d'êtres vivants. C'est une conclusion qui, sans être nouvelle, a connu une faveur croissante dans les années récentes. Elle a été présentée sous trois formes. La forme extrême est celle soutenue par Ranson, qui ne fait intervenir aucune précipitation de calcaire dissous dans l'eau, de même qu'inversement, dans la corrosion littorale des calcaires, il dénie tout rôle à la dissolution par la mer. Les tests calcaires des êtres vivants, qui constituent les sédiments des plages coralliennes, ne sont pas, dit-il, que du carbonate de calcium : c'est de la matière organique calcifiée, sécrétée par le manteau de l'animal ; et la matière organique forme 4 à 10 p. 100 du poids des coquilles. Une fois l'être mort, la matière organique abandonne la combinaison, et le calcaire reprend son indépendance pour se diriger progressivement vers une forme stable qui est le gros cristal de calcite. Autrement dit, il s'agirait seulement d'un métamorphisme du calcaire organogène ambiant. Ranson décrit ainsi la consolidation progressive de spicules d'Alcyonaires, qu'il a observée près de Nhatrang au Vietnam : les spicules arrivent à former, à la base de l'animal qui devient mort à partir d'un certain âge, un bloc lapidifié, "sans aucun minéral étranger". Il pense à une attaque des bactéries pour expliquer le processus. A ceci, Nestéroff a répondu qu'il y a du beachrock même dans des sédiments non calcaires (ce qui n'est pas sans appel, car il doit toujours y avoir un peu de carbonate de calcium dans les sédiments des mers chaudes assez proches de récifs ; en tout cas, il y en a dans la fraction fine des beachrocks à basalte de Madagascar, examinés par Berthois). On peut encore dire qu'on ne voit pas, dans le cas où l'explication de Ranson serait la bonne et la seule, pourquoi les sables de plages coralliennes ne seraient pas uniformément consolidés, ni non plus pourquoi le phénomène du beachrock serait essentiellement tropical (car il y a des sables de plage calcaires ailleurs) et presque exclusivement intertidal (le processus décrit pour les Alcyonaires à Nhatrang a été observé entre 2 et 5 m de profondeur, et il n'aboutit pas à la formation d'un grès de plage : le résultat est, de par sa localisation, autre chose).

Un autre processus biologique a été suggéré par Cloud dans son étude d'un atoll des îles

Gilbert : des algues bleu-vertes, vivant à la surface de certains sables, seraient capables de favoriser la formation du beachrock en retenant le sable pendant que la précipitation interstitielle de carbonate de calcium est en train de permettre la cimentation. A quoi Emery et Cox ont objecté que les bancs individuels de beachrock sont beaucoup plus épais que n'est profonde dans le sable la possibilité d'influence de ces algues. Au reste, ce serait une erreur de ranger Cloud parmi les adversaires de la précipitation physico-chimique : il semble que le processus qu'il a envisagé aux îles Gilbert n'est, dans son esprit, qu'un adjuvant local, car dans son autre travail sur Saipan il dit expressément que la théorie de la précipitation telle que l'a formulée Gardiner en 1903, est celle ayant sa préférence. Récemment, deux spécialistes d'algologie, Krauss et Galloway, ont collaboré avec Russell dans ses examens de nombreux beachrocks des Antilles. Ils n'ont remarqué aucun indice pouvant faire penser que le beachrock est favorisé dans sa formation par l'activité d'algues, ni plus généralement par des processus biologiques. Si le beachrock était cimenté par l'action d'organismes, disent-ils, non seulement du calcium serait précipité, mais aussi des traces d'autres éléments tels que du fer, du manganèse, du strontium, etc. Or, aucune des analyses n'a révélé ces éléments en proportions supérieures à celles existant dans les sables voisins non consolidés.

Ces auteurs croient, en conséquence, que la consolidation du beachrock doit être un phénomène purement physico-chimique. La discontinuité du beachrock dans les plages tropicales reste pour eux un phénomène inexplicé, sur lequel on ne peut encore faire que des hypothèses. Enfin, Nestéroff, reprenant une idée exprimée par Daly en 1924, affirme que la précipitation de calcaire ayant formé les beachrocks qu'il a étudiés en mer Rouge, est due à une activité bactérienne. Dans l'évolution progressive de la structure que nous avons indiquée plus haut d'après lui, il voit apparaître, au stade initial du dépôt de carbonate de calcium amorphe, une trame organique contenant de très nombreuses bactéries. De son côté, Mme Duboul-Razavet attribue à des actions bactériennes la formation des consolidations grésocalcaires du delta du Rhône. Pour elle, ces grès se forment au bord des étangs littoraux et non en mer ; elle en a trouvé en voie de formation à la fin de l'hiver, et pense qu'à cette époque les conditions de température et de salinité au bord des étangs provoquent une pullulation des bactéries, d'où résulte une ammonisation qui précipite le calcaire (bactéries ammono-réductrices élevant le pH du milieu).



FIGURE 3.8 – Echantillon de beachrock collecté le long du golfe d'Arzew.

Si les grès du delta du Rhône se forment véritablement au bord des étangs côtiers et non dans la mer, on peut penser qu'un tel milieu est, en effet, en principe favorable à une activité bactérienne. Mais les auteurs ont été réticents pour généraliser le processus proposé par Nesteroff à l'ensemble des plages tropicales à beachrock. Emery et Cox n'y croient pas pour les îles Hawaï, par ce que la teneur en matière organique y est toujours très basse dans les sables de plage (de 0.22 p. 100 à 0.09 p. 100 dans les échantillons où le dosage a été fait). De même, Krauss et Galloway écartent une influence bactérienne pour la région caraïbe. Dans les échantillons de Madagascar, Berthois n'a pas trouvé le stade initial avec le carbonate de calcium amorphe, lors duquel, d'après Nesteroff, s'exerce l'action bactérienne. Il se peut donc bien que les observations de Nesteroff n'aient qu'une application locale. Cette étude sur la diagenèse des beachrocks a été élaborée par André Guichler [102].

### 3.3.6 Les beachrocks du golfe d'Arzew

En l'absence de références bibliographiques sur les beachrocks des côtes Algériennes et du golfe d'Arzew précisément, l'identification des grès ramassés le long de la zone intertidale entre *Mostaganem* et *Stidia village* a nécessité la contribution de géomorphologues. Sur une distance de plus de 20 km, des grès de plage ont été ramassés selon la disponibilité. Les coordonnées GPS ont été relevées aussi. La figure (3.9) et (3.10) ainsi que le tableau

TABLE 3.1 – Coordonnées GPS des sites d'échantillonnage

Sites	Longitude	Latitude
01	W 00°01.136'	N 35°49.806'
02	E 00°01.979'	N 35°52.195'
03	E 00°02.072'	N 35°52.324'
04	E 00°02.670'	N 35°53.292'
05	E 00°03.138'	N 35°54.415'



FIGURE 3.9 – Localisation de la zone d'étude et stations d'échantillonnage des beachrocks [103]

(3.1) montre la zone d'échantillonnage ainsi que la position des beachrocks trouvés. Selon les analyse chimiques ( $SiO_2$ ,  $CaCO_3$ ) et la constatation visuelle des grès et d'après les données cités en littérature, nous avons pu identifier les grès trouvés le long du golfe d'Arzew comme étant des beachrocks, les grès de la dite zone sont prochent du conglomérat morphologiquement avec une cimentation plus consistante. Sur la figure (3.8 on remarque que la couleur du beachrock, vire vers le rouge, ceci peut être expliquer par la présence d'oxyde de fer.

### 3.4 Planification d'une campagne d'échantillonnage pour l'analyse des hydrocarbures totaux

L'objectif de notre étude était d'obtenir des renseignements sur un milieu donné (le golfe d'Arzew) à l'aide d'échantillons représentatifs. Afin d'éviter les pertes de temps et les

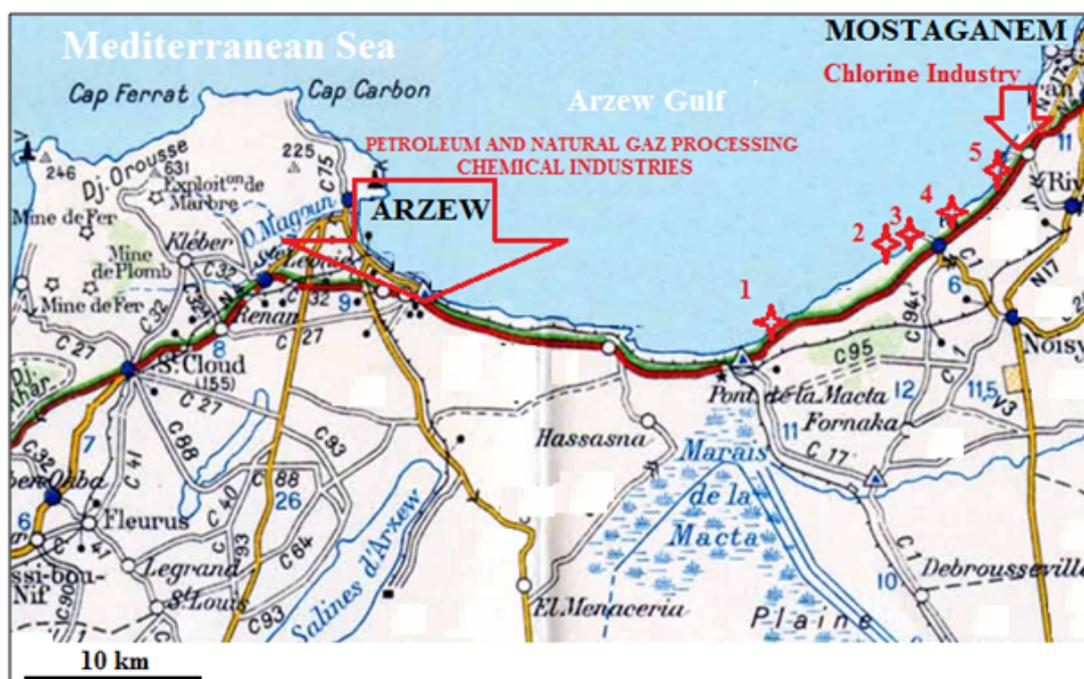


FIGURE 3.10 – La zone d'étude.

erreurs, nous avons du prendre en compte le contexte et l'objectif de notre étude qui est l'enquête et l'inspection d'un milieu pour mieux le connaître et permettre une surveillance environnementale. Vu que cette étude a été faite dans le cadre d'une thèse de doctorat troisième cycle, le facteur temps jouait un grand rôle. Il est toutefois important de noter que le lieu de prélèvement a été choisi suite à une interpellation visuelle lors de différentes visites effectuées le long des plages du golfe d'Arzew dans le cadre d'un échantillonnage de grès de plage.

### 3.5 Approches d'échantillonnage

Etant donné que l'analyse des échantillons d'hydrocarbures pétroliers est couteuse, il faut déterminer avec soin le nombre des échantillons recueillis et les sites d'échantillonnage. Les échantillons doivent être choisis de manière à permettre d'atteindre les objectifs; cela signifie généralement qu'on procédera à un sur-échantillonnage sachant cependant qu'un certain nombre d'échantillons seulement seront choisis pour être analysés à un stade ultérieur.

### 3.5.1 Échantillonnage ciblé

L'échantillonnage ciblé consistait généralement à prélever des échantillons à des endroits où l'on soupçonne la présence de contaminants. Très souvent, les observations visuelles guident le préleveur vers la zone appropriée. Cette approche d'échantillonnage est largement utilisée.

### 3.5.2 Types d'échantillons

#### *Échantillon composé (milieux statiques et dynamiques)*

Prélèvement, dans un même contenant, de plusieurs échantillons à des intervalles de temps ou à des distances variables en respectant l'égalité des proportions. Le mélange d'échantillons permet de réduire la variation des résultats et l'incertitude entourant la valeur moyenne obtenue.

### 3.5.3 Paramètres d'analyse

Une recherche de données concernant les sources potentielles de contamination actuelle ou antérieure permet de définir les paramètres d'analyse les plus susceptibles d'être présents sur un terrain.

### 3.5.4 Lavage des équipements d'échantillonnage

Les différents équipements d'échantillonnage (pelles, truelles, carottiers, tarières, tubes, échantillonneurs automatiques, surfaces des pompes, contenants intermédiaires, etc.) doivent être nettoyés entre chaque prélèvement. Les détergents et les solvants organiques ou inorganiques utilisés pour nettoyer le matériel doivent enlever toutes les traces de produits qui présentent un intérêt pour l'analyse, sans laisser de traces de nouveaux produits d'intérêt.

Dans les différentes étapes de décontamination plusieurs rinçages avec divers nettoyants sont recommandés. Toutefois, ce n'est pas le nombre ni la diversité des nettoyants qui sont garants d'un nettoyage efficace mais bien le soin qu'apporte le préleveur à chacune des étapes de la décontamination. Un brossage vigoureux ou encore l'utilisation d'eau et de solvants sous pression sont généralement des moyens très efficaces qui permettent d'atteindre les objectifs de qualité fixés, tout en réduisant les quantités de nettoyants utilisées. Il faut bien comprendre que la propreté des outils utilisés pour l'échantillonnage est considérée comme un des éléments de toute première importance, et qu'une attention spéciale et constante doit être accordée à cet aspect afin de s'assurer d'éliminer tout

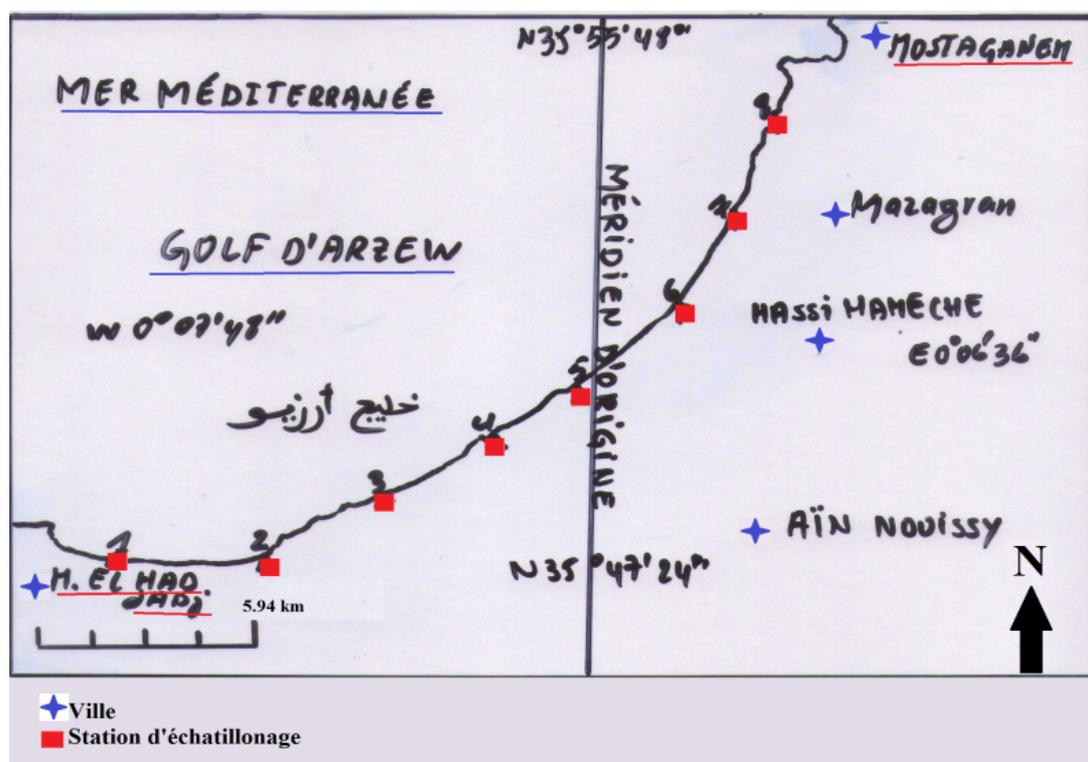


FIGURE 3.11 – Localisation géographique des stations d'échantillonnage pour l'analyse des Hydrocarbures.

risque de contamination croisée (contamination d'un échantillon par l'équipement qui a été contaminé lors de l'échantillonnage précédent).

### 3.5.5 Echantillonnage et situation géographique

Entre Mostaganem et Marsat El Hadjaj (figure 3.11) entre janvier 2012 et janvier 2013 sur environ 30 km de plage, chaque mois un prélèvement de sédiment de surface de la zone intertidal (0-10 cm) était effectué dans huit différentes stations. A la fin de la campagne un échantillon unique et homogène a été constitué pour chaque station. Un protocole rigoureux de conservation au froid des échantillons était suivi afin de permettre de meilleurs résultats et éviter les contaminations.

## Chapitre 4

# Dosage du Mercure total et interprétation des résultats.

Les échantillons de beachrocks, ont été séchés sous le soleil durant une journée et transféré au laboratoire tel que précisé par Sahyam [108]. Ils ont été écrasé en utilisant un pilon et un mortier en agate avant d'être adapté (finement broyés) pour les procédures d'analyse au laboratoire.

- Des débris plastiques durs ont également été trouvés lors du broyage, ce qui explique la formation récente des beachrocks

### 4.1 Dosage du $SiO_2$

A fin de gagner du temps et de la précision, le dosage de  $SiO_2$  s'est fait au niveau du laboratoire "LTPO" de Tiaret .Les échantillons de roches sont attaqués par des réactifs acides et basiques.

#### 4.1.1 Préparation de l'échantillon

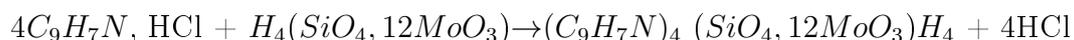
1 g de roche broyé finement au mortier d'agate est placé dans une capsule de silice ou de porcelaine à fond plat de 5 cm de diamètre et recouvert de 30 cc de réactif triacide ( $H_2SO_4$  4p ,HCl 2p , $HNO_3$  1p.). On chauffe lentement au bain de sable jusqu'à disparition des vapeurs nitreuses, puis énergiquement jusqu'à cessation de vapeurs sulfuriques. On répète l'opération avec 20 cc de réactif. Le résidu est repris avec de l'acide nitrique au 1/4. On laisse au contact quelques minutes, puis on verse sur filtre et on lave à l'acide nitrique au 1/10 jusqu'à disparition de la réaction du fer au sulfocyanure de la liqueur filtrée. On termine par un lavage à l'eau chaude et on amène à 500 cc dans un ballon jaugé. Sur le filtre on aura le résidu inattaqué et la silice des silicates.

Le produit restant sur le filtre comprend le résidu non attaqué et la silice provenant de la décomposition des silicates. L'entonnoir avec le filtre est placé sur un support et on verse par petites fractions de la soude à 2 % tiède, le liquide filtrant est recueilli dans une fiole jaugée de 250 cc. La silice est entièrement dissoute après le passage de 150 cc de solution. On complète à 250 cc avec de la soude à 2 %. On agite par retournement pour homogénéiser la solution. On effectue simultanément un essai "à blanc" avec un entonnoir et une fiole, de la même façon, de manière à tenir compte de la silice qui peut provenir de l'attaque de la verrerie. La silice peut être dosée gravimétriquement après insolubilisation suivant la méthode habituelle exposée dans tous les traités classiques. On peut effectuer aussi un dosage volumétrique.

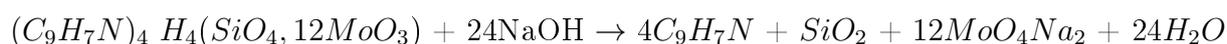
L'acide silico-molybdique peut former avec un certain nombre de bases telles que l'urotropine, l'oxine, la quinoléine, des complexes insolubles. On précipite le complexe silico-molybdoquinoléinique qui permet de doser volumétriquement la silice. C'est cette méthode que nous avons appliquée au dosage de la silice provenant de l'attaque de la poudre de roche. Elle est aussi précise que la méthode gravimétrique, et de plus, beaucoup plus rapide. Elle exige que tous les détails en soient bien respectés.

#### 4.1.2 Principe de la méthode

L'extrait sodique est versé dans de l'acide chlorhydrique concentré. Le pH est amené aux environs de 1.5 avec de la soude pure, du molybdate est ajouté pour fournir l'acide silico-molybdique, puis le milieu est fortement acidifié et la quinoléine ajoutée. Si l'acidité n'est pas suffisante, il y a contamination par un complexe quinoléine-molybdique blanc. Le complexe silico-molybdoquinoléinique précipite :



Le précipité est filtré, lavé et dissout dans une solution de soude N. La quinoléine est une base trop faible, la silice un acide trop faible pour intervenir. La soude se combine quantitativement à l'acide molybdique.



L'excès de soude est titré avec un acide N/2. En théorie 1 molécule de soude correspond à 1/24 molécule de silice soit 2.5025 g. En pratique l'équivalent est 2.513.

### 4.1.3 Réactifs et matériel

1. Solution de quinoléine à 2 %. - Utiliser de la quinoléine pure (Pt.Eb. 230<sup>0</sup> - 240<sup>0</sup>). Prendre environ 800 cc d'eau chaude acidifiée avec 25 cc d'acide chlorhydrique pur. Y verser 20 cc de quinoléine en agitant énergiquement ; la base se dissout très rapidement. S'il y a un résidu huileux, introduire un peu de pulpe de papier, agiter et filtrer. Compléter à 1.000 cc avec de l'eau.
2. Molybdate d'ammonium à 10 %.
3. Bleu de Thymol. - 0.4 g de colorant sont dissous dans 200 cc d'alcool éthylique pur ; ajouter 8.6 cc de NaOH N/10. Diluer à 1 000 cc avec de l'eau.
4. Indicateur mixte. - Rouge de crésol, Bleu de thymol. Écraser dans un mortier 0.1 g de rouge de crésol avec 5.3 cc de NaOH 0.1N. Diluer A 100 cc avec de l'eau. Dissoudre 0.1 g de bleu de thymol dans 20 cc d'alcool. Ajouter 2.1 cc de soude 0.1N diluer à 100 cc avec de l'eau. Mélanger les deux solutions.
5. Acide acétique au 1/3.
6. — Acide chlorhydrique concentré.  
— Acide chlorhydrique concentré au 1/2.  
— Acide chlorhydrique concentré au 1/10.
7. Solution titrée de HCl N/2.
8. Solution titrée de NaOH N.

Creuset filtrant en verre fritté, Trompe à eau, Pulpe de papier, Erlenmeyer de 500 cc, Bain-marie.

### 4.1.4 Protocole Opérateur

Un volume connu de la solution de silicate de soude (25 cc sur 250 cc constituent une prise convenable) est introduit dans un erlenmeyer de 500 cc contenant 20 cc de HCl pur. Éviter d'en verser sur les parois de l'erlenmeyer. Agiter. Le récipient est porté sur un réchaud jusqu'à 80<sup>0</sup> – 90<sup>0</sup> (pas d'ébullition). On refroidit rapidement et on dilue à 150 cc. Verser quelques gouttes de Bleu de Thymol. Introduire environ 3 g de pastilles de soude. Continuer d'en ajouter jusqu'à ce que la coloration passe du rose au bleu. Neutraliser avec de l'acide chlorhydrique concentré, versé goutte à goutte à la pipette (jusqu'à début de teinte rose), puis verser dans l'ordre :

1. 8 cc Acide chlorhydrique
2. 5 cc Acide acétique

3. 10 cc Molybdate d'ammonium.

Agiter pendant 1 minute puis porter au bain-marie bouillant pendant 10 à 12 minutes. Le contenu de l'erlenmeyer doit-être à  $80^0-90^0$ , de manière à former l'acide silico-molybdique. Retirer du bain-marie, ajouter 40 cc d'HCl, puis directement à la burette 65 cc de réactif à la quinoléine. Agiter vigoureusement. Reporter au bain-marie 5 minutes. Le précipité qui s'est formé doit se rassembler au fond de l'erlenmeyer très rapidement, si ce n'est pas le cas, ou si le précipité est blanchâtre, le dosage est à refaire.

Refroidir le récipient dans un courant d'eau froide. Adapter à la trompe à vide le creuset de verre fritté recouvert de pulpe de papier. Décanter le liquide surnageant, puis introduire le précipité dans le creuset. Ne commencer le précipité à l'eau froide (environ 100 cc) que lorsque la quasi-totalité du précipité est dans le creuset. Faire passer le précipité dans l'erlenmeyer où a été faite la précipitation, laver le creuset, ajouter quelques gouttes d'indicateur mixte. Puis 20 ou 30 cc de NaOH N, bien agiter de manière à faire disparaître toute trace jaune. Neutraliser l'excès de soude avec l'acide N/2. La couleur passe du bleu au rose puis au jaune.

On aura eu soin de prélever 25 cc sur la fiole témoin et d'effectuer un dosage de silice sur cette prise (On obtient généralement un précipité assez léger qui nécessite 0.3 à 0.4 cc de NaOH N). On retranchera la valeur du témoin de celle de chacune des déterminations. la teneur en silice pour un essai est de :

$$SiO_2 \text{ g} = (N_x - N_o) \times 0.002513$$

Où  $N_o$  = témoin

$N_x$  = essai

#### 4.1.5 Résultats

Voir tableau (4.1)

#### 4.1.6 Références

[54]

## 4.2 Dosage du $Al_2O_3$

La littérature concernant le dosage de l'aluminium est parmi les plus vastes. Dans notre étude nous nous sommes basé sur une méthode volumétrique en séparant l'alumine avec quelques modifications.

#### 4.2.1 Préparation de l'échantillon

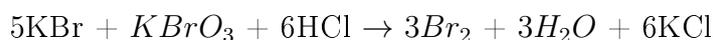
l'échantillon est préparé de la même manière que pour le dosage de la silice.

#### 4.2.2 Principe de la méthode

La méthode volumétrique permet d'opérer avec des quantités assez fortes d'alumine. Elles est basées sur l'emploi d'oxine (8-hydroxyquinoléine). Le principe du dosage est le suivant : voir figure (4.1)

L'aluminium donne avec l'oxine un précipité d'oxinate d'aluminium.

Cet oxinate est dissout dans un acide et l'oxine est dosée par bromatométrie. Le brome est fourni par un mélange de bromure et de bromate de potassium.



L'excès de brome est dosé par iodométrie.

*Séparation de l'alumine* : l'alumine est séparée dans certains laitons et bronzes.

#### 4.2.3 Principe du dosage

1. A la solution neutre contenant l'alumine et les autres ions provenant de l'attaque triacide on ajoute :
  - Une solution tampon de manikre à stabiliser le pH aux environs de 4.2 ;
  - Un réducteur (chlorhydrate d'hydroxylamine) pour faire passer le fer de l'état ferrique à l'état ferreux
  - Du benzoate de sodium pour précipiter l'alumine. De cette manière le benzoate d'alumine précipite. Si le pH est trop bas, on obtient de l'acide benzoïque ; s'il est trop élevé, de l'alumine. A pH 4.2 l'oxyde de titane précipite avant l'addition de benzoate mais n'étant pas soluble dans le tartrate ammoniacal ne gênera pas.
2. Le benzoate d'aluminium est filtré et dissout dans une solution ammoniacale de tartrate d'ammonium. Un peu de cyanure de potassium est ajouté pour complexer le peu de fer qui a pu être entraîné avec le benzoate, on ramène le pH aux environs de 5 et précipite l'oxinate d'aluminium
3. L'oxinate d'aluminium est filtré, dissout dans l'acide chlorhydrique concentré et l'oxine dosée par bromatoimétrie.

#### 4.2.4 Réactifs et matériel

1. — Acide chlorhydrique concentré.
  - Acide chlorhydrique concentré au 1/5.

2. Ammoniaque au 1/2.
3. Solution tamponnée à pH 4.2. - Acétate de sodium 15 g, acide chlorhydrique N 128 cc. Amener à 250 cc avec de l'eau distillée, ajouter quelques gouttes de vert de bromo-crésol et amener à teinte verte avec de la soude N.
4. Solution de chlorhydrate d'hydroxylamine à 5 % dans l'eau.
- 5.(a) Benzoate de sodium à 10%.
- (b) Benzoate de sodium à 1%.
6. Solution tartrique ammoniacale. - Acide tartrique 25 g, ammoniaque concentré 120 cc. Amener à 1.000 cc avec eau distillée.
7. Acide acétique au 1/3.
8. Solution à pH 5.6. - Acétate d'ammonium 150 g, acide acétique 30 cc. Amener à 1.500 cc avec eau distillée.
9. Solution de lavage. Solution 8 à diluer 10 fois.
10. Solution d'oxine à 2 %. - Oxine 5 g. Acide acétique 15 cc. Agiter avec une baguette de verre jusqu'à dissolution complète. Amener à 250 cc avec de l'eau.
11. Solution de bromate de potassium N/10. - Dissoudre dans l'eau : bromate de potassium 2.7840 g, bromure de potassium 15 g. Amener à 1.000 cc.
12. Solution hyposulfite de sodium N/10 dans l'eau. - Dissoudre environ 25 g de sel et amener à 1.000 cc. Cette solution devra être titrée par une méthode connue (permanganate ou oxine).
13. Solution d'iodure de potassium à 15 %.
14. Empois d'amidon. - Quelques cc d'eau bouillante sont versés sur 0.5 g d'amidon ; bien remuer et compléter à 100 cc avec de l'eau bouillante,
15. Cyanure de potassium solide.

Les filtrations sont effectuées avec des creusets filtrants fabriqués par la maison "Le Pyrex". La pulpe de papier peut être obtenue en déchiquetant aussi finement que possible du papier filtre sans cendres. On l'introduit dans un récipient et on l'imbibe d'eau. On agite vigoureusement 15 minutes environ. Le produit est alors prêt à l'usage. On l'introduit dans le creuset avec une baguette et on aspire à la trompe en tassant la pulpe de manière à bien couvrir le fond du creuset.

#### 4.2.5 Protocole Opérateur

La solution acide contenant l'alumine est neutralisée par l'ammoniaque jusqu'à apparition d'un précipité permanent. On le redissout avec le minimum d'acide chlorhydrique. On ajoute alors dans l'ordre :

- 70 cc de la solution tampon
- 10 cc de chlorhydrate d'hydroxylamine
- On porte à l'ébullition 1 minute, retire du feu et ajoute d'un seul coup 20 cc de benzoate. Le benzoate d'aluminium précipite. On laisse le bécber au coin du feu pendant 15 minutes. Le précipité se rassemble en gros flocons blancs. On retire du feu et on laisse refroidir.

Filtrer sur creuset de verre muni de pulpe de papier, et relier à une bonne trompe à eau. Laver le précipité avec du benzoate dilué et chaud. Retirer le précipité du creuset avec son papier, et l'introduire dans un béclier de 250 cc. Bien rincer les bords du creuset et enlever les particules adhérentes avec un agitateur à bout de caoutchouc ; les eaux de lavage sont ajoutées au précipité.

Ajouter 50 cc de tartrate. Porter à ébullition ; le benzoate se dissout, retirer du feu et ajouter environ 1 g de cyanure. Continuer à chauffer quelques instants, retirer du feu et laisser refroidir.

Lorsque le bécber est tiède, mettez quelques gouttes de rouge de méthyle et amener à teinte rose avec de l'acide acétique ; ajouter 20 cc de solution tampon. Chauffer à 60° environ et introduire lentement et en agitant 20 cc d'oxine. Le précipité d'oxinate d'aluminium se forme instantanément. Laisser refroidir et déposer le précipité.

Filtrer le précipité d'oxinate d'alumine sur pulpe de papier à la trompe. Laver avec une solution de lavage jusqu'à ce que le liquide filtrant soit incolore (vérifier l'absence d'oxine avec une goutte de sel ferrique).

Enlever le précipité et son papier, le replacer dans le béclier ayant servi A la précipitation. Laver les bords du creuset. Ajouter 10 cc HCl. Chauffer, le précipité se dissout.

Ajouter quelques gouttes de rouge de méthyle et introduire à la burette la solution de bromate de potassium jusqu'à ce que la coloration vire au jaune vif (la solution passe rapidement à l'orangé ; pour s'assurer qu'on n'a pas atteint le jaune, ajouter de temps à autre 1 ou 2 gouttes de rouge de méthyle). Lorsque la coloration jaune est atteinte, ajouter 10 cc d'iodure de potassium, quelques gouttes d'empois d'amidon. La solution bleue est décolorée par l'hyposulfite.

Retrancher le nombre de cc d'hyposulfite (calculés en N/10), qui doit être de 1 à 2 cc, de celui du bromate. Le nombre de milligrammes d'alumine dans la prise est :

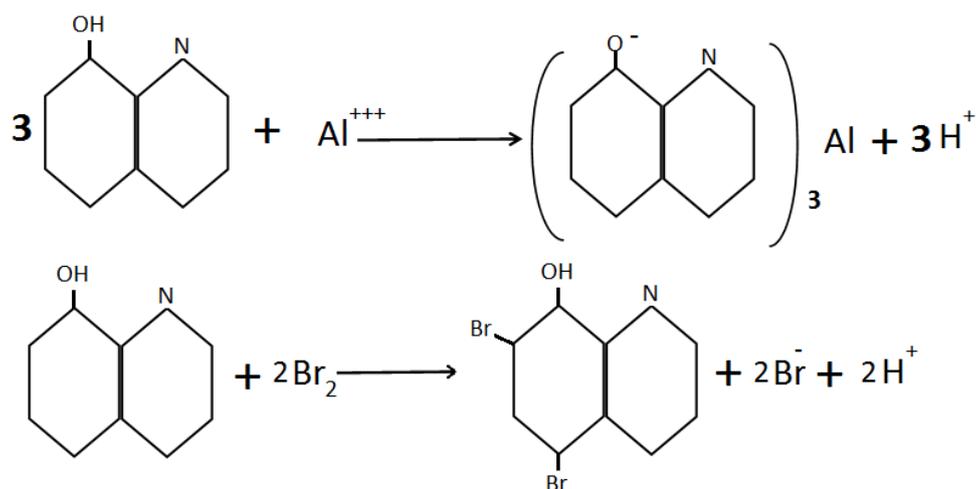


FIGURE 4.1 – Réaction chimique entre l'aluminium et l'oxine, et entre l'oxine et brome.

$$Al_2O_3 \text{ mg} = 0.4245.$$

1 cc  $BrO_3K$  N/10 correspond à 0.4245 mg d' $Al_2O_3$ .

#### 4.2.6 Résultats

Voir tableau (4.1)

#### 4.2.7 Références

[54]

### 4.3 Dosage du $CaCO_3$

La quantité de carbonate de calcium dans les poudres des beachrocks est mesurée en traitant les échantillons avec de l'HCl. Le  $CO_2$  est mesuré de manière manométrique. La quantité de  $CO_2$  est calculée en suite. La silice est dosés sur divers extraits.

#### 4.3.1 Réactifs et matériels

- Eau distillée désionisée,
- Rouge de méthyl comme indicateur,
- Acide chlorhydrique (HCl), concentré 12N.
- HCl 3N. On dilue 500 mL de HCl concentré avec 1500 mL d'eau distillée désionisée. Ajouter quelques cristaux de l'indicateur rouge de méthyl. le rouge de méthyl devient

jaune si le HCl est consommée par l'échantillon. Si cette réaction se produit, ajuster la taille de l'échantillon (plus petit).

- Capsule de gélatine, taille 11, Torpac Ltd,
- Glycérine. Utiliser comme lubrifiant pour les joints.

#### 4.3.2 Protocole Opérateur

1. Du  $\text{CaCl}_2$  à pH > 6.95 est généralement utilisé comme indicateur de la présence de carbonates. Pour les quantités traces, on ajoute quelques gouttes de HCl 3 ou 6N et on observe sous microscope binoculaire. L'évolution de bulles de gaz indique la présence de carbonates.
2. On pèse de 0.500 à 2.000 g de poudre de roche séchée à l'air et on la met dans une bouteille de 120 mL à large col.
3. On lubrifie le joint torique du bouchon de la bouteille avec de la glycérine.
4. On Verse 10 mL de HCl 3N dans une capsule de gélatine et on place délicatement la partie supérieure sur la capsule.
5. On place la capsule sur la bouteille et on ferme le bouchon immédiatement.
6. On relâche la pression dans la bouteille en perçant le bouchon avec une aiguille hypodermique. On retire l'aiguille après 5 à 10 s.
7. Après 5 à 10 min, le HCl se dissout à travers la capsule. Après 1h, On mesurer la pression dans la bouteille en perçant le bouchon de la capsule avec une aiguille hypodermique reliée au manomètre.
8. On lit la pression sur le manomètre. On met au zéro le manomètre avant de prendre les lectures de pression.

#### 4.3.3 Calcul du pourcentage de $\text{CaCO}_3$

$$ECC = \frac{[(A - B) \times 0.0916 \times SA/SF - 0.0364]}{\text{Poids de l'échantillon(g)}}$$

Où : ECC = Équivalent carbonate de calcium (%)

A = Lecture sur le manomètre

B = Lecture du réactif à blanc

SA/SF = Rapport séchage à l'air/séchage au four

#### 4.3.4 Interférences

L'interférence chimique est la réaction de l'acide avec d'autres carbonates, par exemple, les carbonates de magnésium, de sodium et de potassium, qui peuvent être présents dans l'échantillon. L'interférence analytique peut être provoquée par des changements de température dans le récipient de réaction. Lors du scellage du récipient, l'analyste ne doit pas détenir le récipient plus longtemps que nécessaire avant de serrer le bouchon. La pression interne doit être égalisée avec l'atmosphère. Après que le septum a été percé avec une aiguille,  $\sim 5$  à  $10$  s sont nécessaires pour équilibrer la pression interne de la bouteille. Après un certain temps le septum libère du gaz sous pression. L'analyste ne doit pas toucher le verre du récipient lors de la lecture de la pression.

#### 4.3.5 Résultats

Voir tableau (4.1)

#### 4.3.6 Références

[107, 113, 109]

### 4.4 Dosage du mercure total et discussion

Les analyses des éléments traces ont été effectuées au Laboratoire bioqual de Blida. Tous les échantillons analysés lors de cette thèse ont subi le même traitement. La norme ISO 16772-NA [110] a été utilisée, certaines étapes et données du protocole opératoire ont été volontairement masqué à fin de protéger la dite norme.

#### 4.4.1 Choix de la méthode

L'ICP-MS est devenue incontournable pour l'analyse simultanée des éléments en trace et "ultra-traces" (éléments dont la teneur est inférieure à  $10^{-6}$  g/g) et pour la détermination des rapports isotopiques dans les roches, l'eau, les sols, les systèmes biologiques. En "routine", cet appareil permet d'analyser en quelques minutes 20 à 30 éléments différents dans les matériaux les plus variés. Il est par ailleurs doué d'une excellente sensibilité, lui permettant de détecter des éléments présents au niveau du ppt dans une solution de roche ou dans de l'eau. Sans aucune séparation chimique, il permet l'analyse de nombreux éléments en trace au niveau du ppb ( $10^{-9}$  g/g). La précision varie d'un élément à l'autre en fonction du potentiel d'ionisation et des matrices étudiées, l'incertitude moyenne "de routine" étant inférieure à 3%.

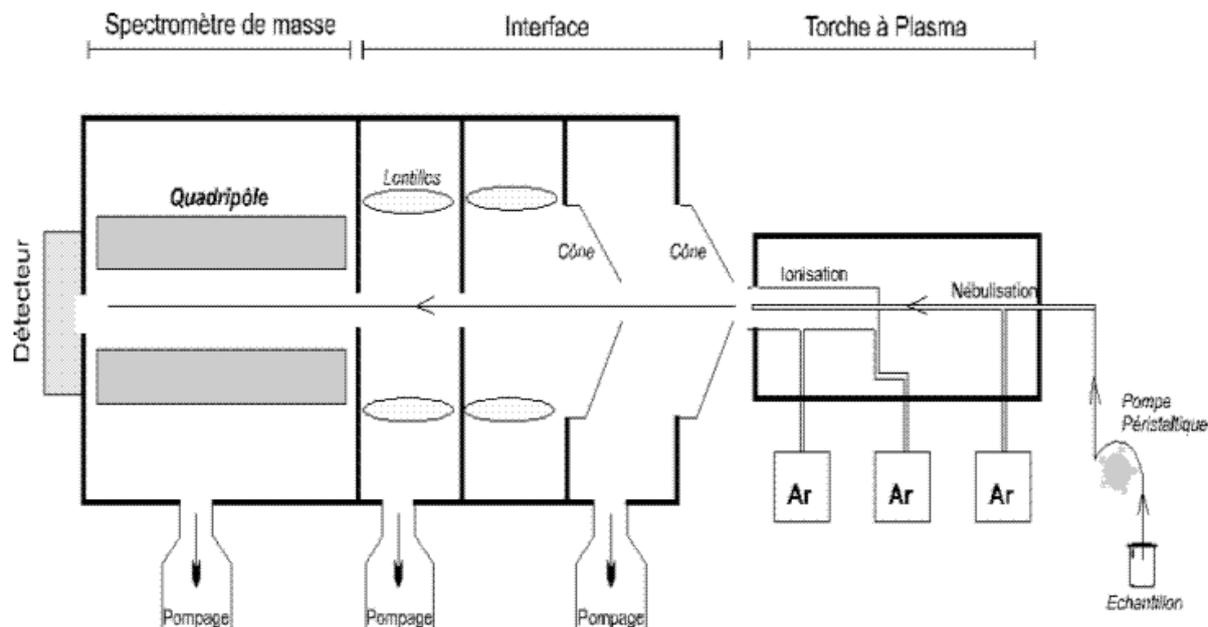


FIGURE 4.2 – Schéma de principe de l'ICP-MS [111]

#### 4.4.2 Principe de fonctionnement dans l'ICP-MS

La spectrométrie de masse est une technique instrumentale d'analyse reposant sur la séparation, l'identification et la quantification des éléments constitutifs d'un échantillon en fonction de leur masse. Elle est basée sur le couplage d'une torche à plasma générant des ions et d'un spectromètre de masse quadripolaire (dans le cas de l'ICP-MS Thermoelectron X7) qui sépare ces ions en masse (voir figure (4.2)).

L'analyse des échantillons par ICP-MS peut être divisée en quatre étapes : introduction-nébulisation, ionisation, séparation en masse, détection. L'échantillon est mis en solution. Un passeur automatique d'échantillons (type AS 90) couplé à une pompe péristaltique introduit la solution dans une chambre où le nébuliseur la transforme en un aérosol liquide composé de micro-gouttelettes de quelques  $\mu\text{m}$  à l'aide d'argon gazeux. L'aérosol ainsi formé est envoyé dans une torche à plasma d'argon ( $15 \text{ l}\cdot\text{min}^{-1}$ ) à très haute température (entre  $6000^{\circ}\text{C}$  et  $10000^{\circ}\text{C}$ ), suffisante pour vaporiser, dissocier, atomiser et ioniser complètement la plupart des éléments.

Une partie de ce plasma (10%) est échantillonnée par un premier orifice de 1 mm de diamètre environ au sommet d'un cône en nickel ou en platine ("le sampler"), puis se détend sous l'effet du vide modéré (1-2 mbar) qui règne dans une chambre de pompage

différentiel (qui permet de passer de la pression atmosphérique au vide secondaire du spectromètre de masse) et passe ensuite dans un deuxième orifice ("le skimmer"). Un système de vide différentiel accélère les ions du plasma vers un ensemble de lentilles électrostatiques qui extrait les ions chargés positivement et les transporte vers un filtre de masse quadripolaire. Cet ensemble de lentilles est aussi appelé lentille ionique.

Ce filtre de masse transmet seulement les ions présentant un rapport masse sur charge particulier, déterminé en fonction de la fréquence appliquée au quadripôle. Le principe du spectromètre est basé sur la séparation des éléments en fonction de leur charge et de leur masse. Les quatre barres cylindriques qui composent le spectromètre sont séparées en deux paires opposées et soumises à un courant continu (DC) et alternatif (RF). Les deux paires ont des tensions continues opposées et des tensions alternatives de même amplitude et de signe opposé. Dans le plan formé par la paire positive les ions légers sont trop déviés et heurtent les barres. L'ion à analyser et ceux ayant une masse supérieure restent entre les deux barres. Dans ce plan le quadripôle joue le rôle de filtre passe-haut. Dans le plan de la paire négative, ce sont les ions lourds qui sont déviés, ce qui équivaut à un filtre passe-bas. En combinant ces deux filtres, seuls les ions ayant le rapport  $m/z$  (masse/charge) désiré seront transmis au détecteur.

La partie détection s'effectue grâce à un multiplicateur d'électrons à dynodes discrètes. Pour la détection des ions positifs, une série de dynodes est soumise à une tension négative de quelques milliers de volts. L'extrémité de la série de dynodes est reliée à la terre. A la sortie du quadripôle, un ion positif, attiré par la tension négative, heurte la surface semi-conductrice de la première dynode. Cet ion positif provoque l'émission d'un ou de plusieurs électrons secondaires qui heurtent à nouveau la paroi de la deuxième dynode : un effet "boule de neige" se produit.

A l'extrémité de la série de dynodes, pour un ion qui heurte le détecteur, environ 100 électrons atteignent un collecteur équipé d'un préamplificateur. Le signal se traduit en nombre d'impulsions (nombre de coups), une interface informatique assure le transfert des données afin qu'elles soient traitées. Pour un isotope donné, le nombre d'ions mesuré permet de calculer directement la concentration de l'élément analysé grâce à un logiciel de traitement quantitatif et qualitatif de l'enregistrement. Les nombres de coups sont convertis en concentrations grâce à l'utilisation de deux types de calibrations : externe (solutions étalon) et interne (spikes). Pour les matrices complexes telles que les roches, un traitement supplémentaire des données est nécessaire [111].

#### 4.4.3 Préparation de l'échantillon

On retire les morceaux de bois, des cailloux, des coquillages, et de la poussière dans l'échantillon. On homogénéise l'échantillon à la méthode de quart et on le fait passer à travers un tamis de maille 2,0 mm pour constituer un échantillon pour analyse. Si l'échantillon a une teneur élevée en eau, on centrifuge pour enlever le surnageant, on mélange bien pour l'homogénéiser avant de le soumettre à l'analyse.

#### 4.4.4 Réactif

1.  $HNO_3-HClO_4$  (1 +1) : On mélange 100 mL d'acide perchlorique dans 100 mL d'acide nitrique. (On conserve le mélange dans un endroit frais et sombre.)
2.  $H_2SO_4$  : Acide sulfurique.
3. Eau distillée : Eau distillée désionisée et conserver dans un récipient en verre propre.
4. HCl : acide chlorhydrique (qualité analytique)
5. Solution  $SnCl_2$  10% : dissoudre 10 g de dihydrate de chlorure d'étain (II) (qualité analytique),  $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ , dans 9 mL de HCl et diluer à 100 mL avec de l'eau distillée. Aérer avec du gaz  $N_2$  (100 mL / min., 20-30 minutes) a fin d'expulser tout le mercure de la solution.
6. NaOH 5N : dissoudre 20 g d'hydroxyde de sodium (pureté analytique) dans de l'eau distillée pour obtenir un volume final de 100 mL.
7. NaOH 0.1 N : Diluer NaOH 5N 50 fois avec de l'eau distillée.
8. Solution L-cystéine 0.1% : dissoudre 10 mg de chlorhydrate de L-cystéine,  $HSCH_2CH(NH_2)COOH \cdot HCl \cdot H_2O$  dans 10 mL de NaOH 0.1N. (Préparer une solution fraîche pour chaque analyse.)
9. Solution standard de méthylmercure : Peser 12.5 mg de  $CH_3HgCl$  (standard authentique) dans une fiole jaugée de 100 mL, dissoudre dans du toluène pour obtenir un volume final de 100 mL, et l'enregistrer comme solution stock. Diluer la solution mère 100 fois avec du toluène pour obtenir une solution standard de méthylmercure. Un mL de cette solution contient 1.0  $\mu g$  de mercure.
10. Solution de méthylmercure-cystéine : Transférer 0.5 mL de la solution étalon méthylmercure et 5 mL de de la solution L-cystéine 0.1% solution dans un tube conique à centrifuger de 10 mL munie d'un bouchon. Agiter pendant 3 minutes avec un agitateur pour extraire le méthylmercure dans la phase aqueuse. Centrifuger à 1200 rpm pendant 3 minutes et aspirer et éliminer la phase organique (phase supérieure).

Sceller le tube et conserver dans un endroit frais et sombre. Un mL de cette solution contient 0.1  $\mu\text{g}$  de mercure.

11.  $H_2SO_4$  1N : Peu à peu, ajouter 30 mL d'acide sulfurique (pour la mesure de métaux toxiques) dans l'eau distillée pour obtenir un volume final de 1000 mL.
12. Solution acide de  $KMnO_4$  1% pour la collecte du mercure : dissoudre 1 g de permanganate de potassium (qualité analytique) dans 100 mL de  $H_2SO_4$  1N.
13. Solution de  $KMnO_4$  0.5% : dissoudre 0.5 g de permanganate de potassium (qualité analytique) dans de l'eau distillée pour obtenir un volume final de 100 mL.
14. Toluène :  $C_6H_5CH_3$  (qualité réactif pour l'analyse des résidus de pesticides)

#### 4.4.5 Instruments et équipements

1. Spectromètre de masse couplé à un plasma inductif.
2. Plaque chauffante : Capable d'atteindre une température de surface de 250<sup>0</sup>C
3. Flacon pour digestion de l'échantillon : fiole jaugée de 50 mL à paroi épaisse en Pyrex (150 mm de hauteur totale, 13 mm de diamètre d'entrée)
4. Flacons volumétriques : 10, 100 et 1000 mL
5. Pipettes de Mesure : 0.2, 0.5, 1.5 et 10 mL
6. Flacon à scintillation de 20 mL
7. Tube conique à centrifuger de 10 mL avec bouchon en verre : 16.5 mm de diamètre et 100 mm de longueur.
8. Ciseaux à dissection.
9. Débitmètre : de type V4 multi-kit.
10. récipient shaker.
11. centrifugeuse.
12. creuset en porcelaine.

N.B. Avant utilisation, bien laver toute la verrerie du laboratoire et récipients d'échantillons qui seront utilisés lors de l'analyse avec une solution de  $KMnO_4$  0.5% . Rincer avec de l'eau jusqu'à ce que la couleur de la solution de  $KMnO_4$  n'est plus visible.

#### 4.4.6 Préparation de la solution à analyser

Précisément peser un échantillon homogénéisé (0.5 g au maximum du poids humide) dans le fond d'un ballon de minéralisation de l'échantillon. Ajouter 1 mL d'eau distillée,

2 mL de  $HNO_3-HClO_4$  (1+1), et 5 mL de  $H_2SO_4$ , suivi d'un traitement thermique sur une plaque chauffante à 200-230°C pendant 30 minutes. Laisser refroidir, ajouter de l'eau distillée pour obtenir un volume fixe de 50 mL, mélanger bien, et utiliser la solution obtenue comme solution de l'échantillon à analyser.

Par ailleurs, le transfert entre 0 et 1.0 mL de solution de méthylmercure-cystéine (0.10  $\mu g$  Hg / mL) dans deux flacons de digestion de l'échantillon (correspondant à 0 et 0.10  $\mu g$  Hg). Ajouter 1 mL d'eau distillée pour que le premier (le blanc), suivi par 2 mL de  $HNO_3-HClO_4$ (1+1) et 5 mL de  $H_2SO_4$ . Pour obtenir une solution d'essai à blanc et la solution d'essai standard pour la mesure de la quantité totale de mercure, suivez les mêmes étapes comme indiqué ci-dessus pour la préparation de la solution d'échantillon à analyser.

Pour les échantillons humides, peser environ 10-20 g de l'échantillon dans un creuset en porcelaine de poids connu. Placez-le dans une étuve à 105°C et sec pendant 2 à 3 heures. Laissez-le refroidir dans un dessiccateur et peser pour obtenir le rapport de poids humide / poids sec (PH/PS).

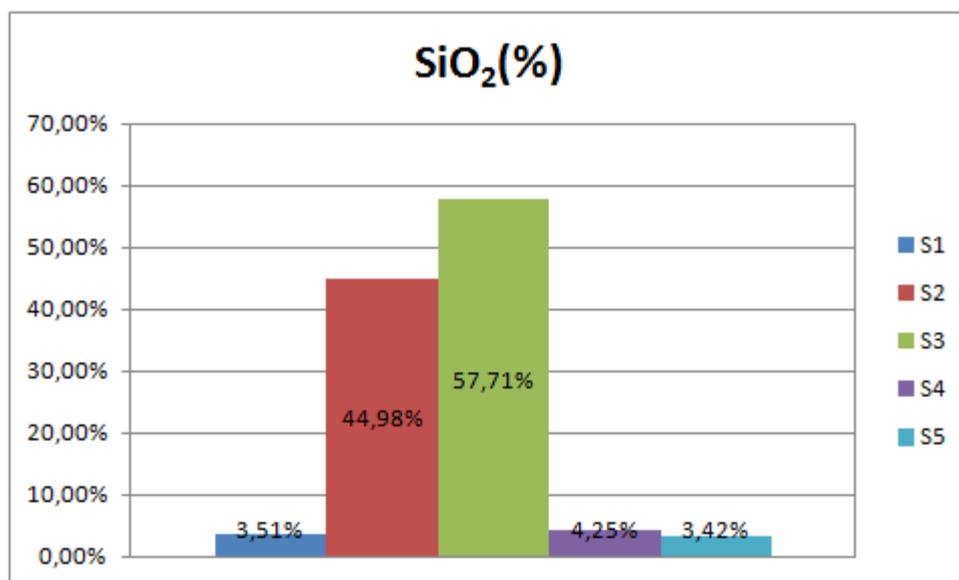
#### 4.4.7 Protocole d'analyse

Transférer doucement un volume fixe, V mL (5 mL normalement, jusqu'à un maximum de 10 mL) de la solution de chaque essai à blanc, solution d'essai standard et la solution échantillon dans le spectromètre. Ajouter 1 mL de  $SnCl_2$  à 10% avec le distributeur d'accessoires et appuyez sur le bouton de démarrage. La pompe à membrane va fonctionner et la vapeur de mercure élémentaire généré sera distribuée par le robinet de 4-chemin entre le réacteur et le piège à gaz acide pendant 30 secondes afin d'homogénéiser la concentration dans la phase gazeuse, alors que le gaz acide généré à partir de la solution d'essai est recueillie dans la solution alcaline. Après 30 secondes, le robinet 4-voies s'allume automatiquement de 90°, ce qui permet l'introduction de la vapeur de mercure élémentaire dans la cellule photo-absorption à travers le bain de glace pour la mesure de l'absorbance.

Les lectures de l'enregistreur vont nettement augmenter et diminuer avec un pic pointu. Lorsque la lecture de l'enregistreur commence à diminuer, ouvrez le robinet sur la partie inférieure de la cuve de réaction pour éliminer la solution à l'intérieur, le refermer, et l'aérer jusqu'à ce qu'il retourne à la ligne de base. Appuyez sur le bouton reset pour redémarrer la mesure suivante.

TABLE 4.1 – Résultats d'analyse des beachrocks

Station	$SiO_2$ %	$Al_2O_3$ %	$CaCO_3$ %	Hg( $\mu g.g^{-1}$ )
01	3.51	1.15	83.04	1.16
02	44.98	17.12	31.02	1.13
03	57.71	16.73	21.53	2.39
04	4.25	0.96	82.85	2.11
05	3.42	1.09	87.13	5.01
Moyenne	22.77	7.41	61.11	2.36
$I_{geo}$ moyen	-	-	-	4.08

FIGURE 4.3 – Histogramme des concentration de  $SiO_2$  en % par station

#### 4.4.8 Résultats

Le tableau (4.1) contient les résultats du dosage du mercure total ainsi que le  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$  et le  $CaCO_3$ .

#### 4.4.9 Interprétation des résultats et comparaison

##### 4.4.10 Le $SiO_2$

La concentration de  $SiO_2$  varie de 3.51% à 57.71%, avec une concentration moyenne de 22.77%. La solubilité des différentes formes de silice est variable. La silice biogénique est très peu stable et possède une solubilité de 50 à 80 ppm à 0°C, atteignant 100 à 140 ppm à 25°C. La forme la plus stable, le quartz, est aussi la moins soluble des formes de silice : 6 à 14 ppm. Les calcédoines sont intermédiaires entre la silice biogénique et le quartz, mais plus proches du quartz. L'opale a une solubilité variable, supérieure aux calcédoines

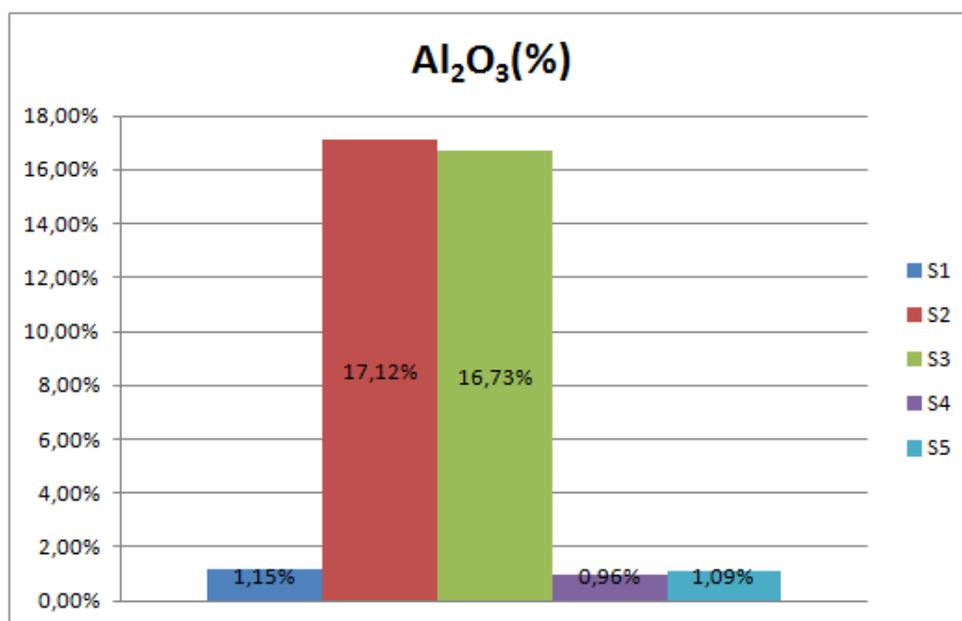


FIGURE 4.4 – Histogramme des concentration de  $Al_2O_3$  en % par station

et inférieure à la silice biogénique dès qu'une organisation cristalline apparaît.

L'eau de mer est très nettement sous-saturée par rapport à la silice (environ 1 ppm). La silice amenée par les eaux fluviales (altération continentale des feldspaths), fournie par l'altération sous-marine des basaltes et injectée directement par l'hydrothermalisme est immédiatement utilisée par les organismes. Ceci se marque notamment dans la variation de la concentration de la silice dans l'océan en fonction de la profondeur : moins de 1 ppm dans la zone photique, jusqu'à 11 ppm au-delà de 2 km de profondeur.

La solubilité de la silice dans l'eau n'est que très peu influencée par le pH entre 2 et 9, bien qu'elle soit un peu plus soluble en milieu acide qu'en milieu faiblement alcalin. En solution fortement basique par contre, sa solubilité croît considérablement : elle atteint 4000 ppm à pH 11, par exemple (cas de certains lacs évaporitiques). Mais tout ceci n'est vrai qu'à nature d'ion constante. En effet, la solubilité de la silice n'est pas fonction du seul pH, mais aussi des ions en présence. C'est ainsi que  $Fe^{3+}$  en solutions acides (pH 1.5 à 3) produit une dissociation de la silice bien plus importante que  $Ca^{++}$  ou  $NH_4^+$  dont les solutions ont des pH faiblement acides, neutres, voire alcalins. Parmi les autres ions, seuls  $Al^{3+}$  et  $Mg^{2+}$  affectent la solubilité en l'abaissant. Il se formerait une mince couche protectrice de silicate d'aluminium ou de magnésium. Les organismes siliceux marins ne semblent échapper à la dissolution durant leur vie qu'en adsorbant des ions Al ou Mg ou en formant des complexes organo-siliciques.

Enfin, il faut bien noter qu'en terme de stabilité, la silice se dissout si le carbonate

précipite et vice-versa : ceci explique la disparition très rapide des spicules d'éponges dans les récifs carbonatés. La forte concentration de  $SiO_2$  dans le grès de plage est dû au quartz libre et aux sédiments riches en sable.

#### 4.4.11 Le $Al_2O_3$

La concentration de  $Al_2O_3$  varie de 1.15% à 17.12% avec une concentration moyenne de 7.41%. Les apports fluviaux contribuent de façon significative à la présence d'alumine en zone côtière, ainsi que les infiltrations provenant des lixiviats des décharges. Le contexte géodynamique et climatique de la zone étudiée ainsi des zones traversés par les principaux Oueds déversant dans le golfe d'Arzew, favorisent aussi l'altération des formations riches en verre et en minéraux alumino-silicatés destructible et leur transformation, cette altération est de deux types :

- *L'altération hydrothermal* (ou endogène) actuelle ou fossile qui dépend étroitement de l'acidité de l'eau.
- *L'altération pédo-climatique*, favorisée par l'environnement ; se manifeste en deux processus :
  - l'altération biochimique, rapide, libère l'alumine sous forme de gels amorphes, ou incomplètement cristallisés, qui immobilisent les composés organiques solubles en donnant des complexes humus-alumine très stable (processus d'andosolisation).
  - l'altération géochimique qui correspond à l'hydrolyse totale qui se traduit par la libération et l'élimination par drainage, des constituants des minéraux. L'hydroxyde d'aluminium est insolubilisé.

On ne constate aucune activité humaine dans la région, pouvant être source directe d'aluminium dans les eaux côtières ou la plage. Le pourcentage élevé de concentration de  $Al_2O_3$  dans certains échantillons beachrocks est due au forts vents et aux afflux saisonnier des rivières.

#### 4.4.12 Le $CaCO_3$

la concentration de  $CaCO_3$  dans nos échantillons de beachrocks varie de 21.53% à 87.13% avec une concentration moyenne de 61.11%. Les carbonates lacustres (eaux douces et salées) sont le résultat de précipitations inorganiques ou d'accumulations algo-microbiennes ou coquillières. *Les précipitations inorganiques* peuvent être liées à une soustraction de  $CO_2$  (photosynthèse,...), à un mécanisme d'évaporation ou encore au mélange d'eaux à pH différents (lac/rivière, par exemple). L'équation suivante est une notation simplifiée de l'équilibre des carbonates :

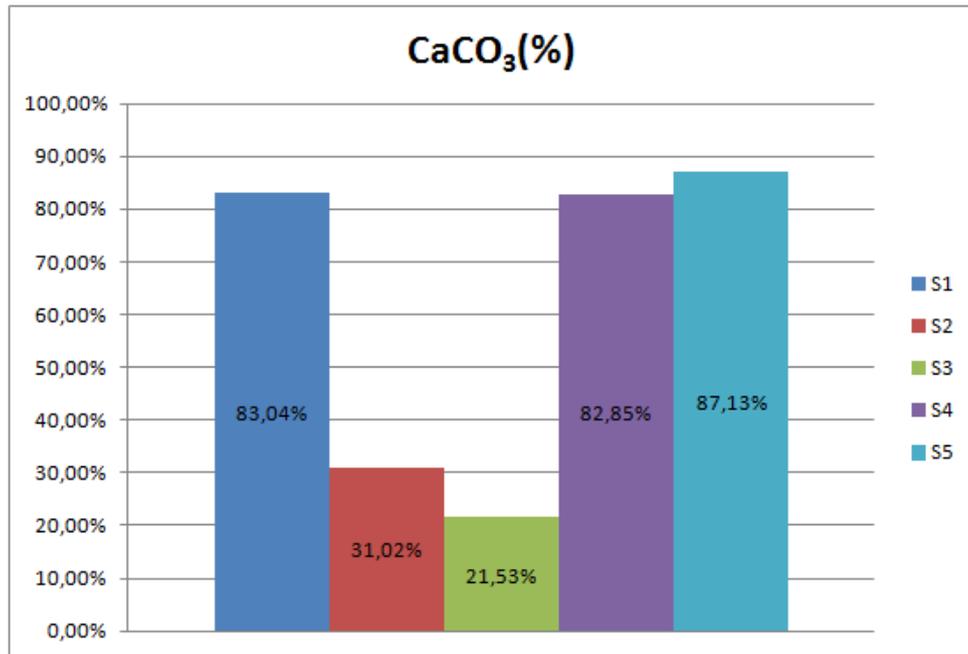


FIGURE 4.5 – Histogramme des concentration de  $CaCO_3$  en % par station



Le rapport Mg/Ca détermine le minéral précipité :

- Mg/Ca < 2 précipitation de calcite ("LMC") (ex. Lac de Constance) ;
- Mg/Ca de 2 à 7 calcite magnésienne ("HMC") (Lac Balaton) ;
- Mg/Ca de 7 à 12 HMC et dolomite par transformation de HMC ;
- Mg/Ca > 12 aragonite.

*Les carbonates algo-microbiens* sont le résultat de :

- la biocorrosion d'un substrat carbonaté par des cyanophycées, des chlorophycées, des rhodophycées, voire des champignons ou des lichens, donnant naissance à des sédiments carbonatés de la taille des silts ;
- des phénomènes de piégeage de sédiments et de précipitation par des mousses et des stromatolithes ; la formation d'oncoïdes (cyanophycées et algues vertes non squelettiques) avec incorporation de coquilles et débris carbonatés ;
- des accumulations d'oogones de charophytes (gyrogonites).

*Les accumulations de coquilles* (gastéropodes, lamellibranches) dans le milieu marin et avec des genres différents. Elles ne forment jamais qu'une faible proportion des carbonates lacustres.

### ♣ Facteurs intervenants

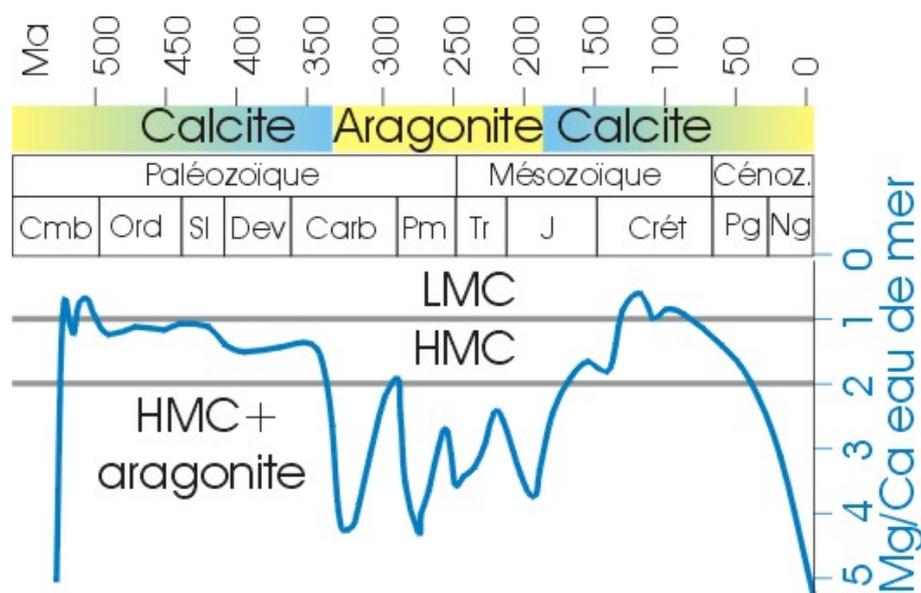


FIGURE 4.6 – variation du type de carbonate "chimique" précipité dans l'océan au cours du temps,[101].

*Les facteurs dynamiques* : ils comprennent vents, courants de vagues et de marées. Leur résultat est surtout un tri granulométrique comme dans les systèmes détritiques. La granulométrie des sédiments et certains types de figures sédimentaires donnent donc des informations importantes quant au niveau d'énergie du milieu, souvent en relation avec la profondeur et le degré de protection.

*Le chimisme des eaux* : la sursalure, le manque d'oxygénation des eaux entraînent de profondes modifications dans le contenu faunistique, ce qui peut conduire à distinguer :

- un milieu ouvert : la circulation des eaux marines n'est pas entravée ;
- un milieu restreint : la circulation des eaux marines est entravée (par exemple par une barrière récifale) et en conséquence leur qualité subit des modifications plus ou moins importantes.

*Le contenu en nutriments des eaux* est aussi un paramètre très important. Ce paramètre permet de distinguer des environnements oligotrophique, mésotrophique, eutrophique et hypertrophique (voir figure (4.7)). En milieu oligotrophique, relativement pauvre en nutriments, les processus de recyclage de la nourriture sont essentiels et les organismes capables d'utiliser plusieurs sources d'énergie sont favorisé (exemple : les coraux hermatypiques qui outre leur caractère hétérotrophe, profitent de la photosynthèse de leurs algues symbiotiques) ; le facteur limitant dans ce type d'environnement est l'apport de nutriments. En milieu mésotrophique, l'apport de nutriments est plus important et d'autres organismes interviennent : algues, faune benthique plus riche ; le facteur limitant est la compétition pour l'espace disponible. En milieu eutrophique, l'apport en nutriment est suffisant pour

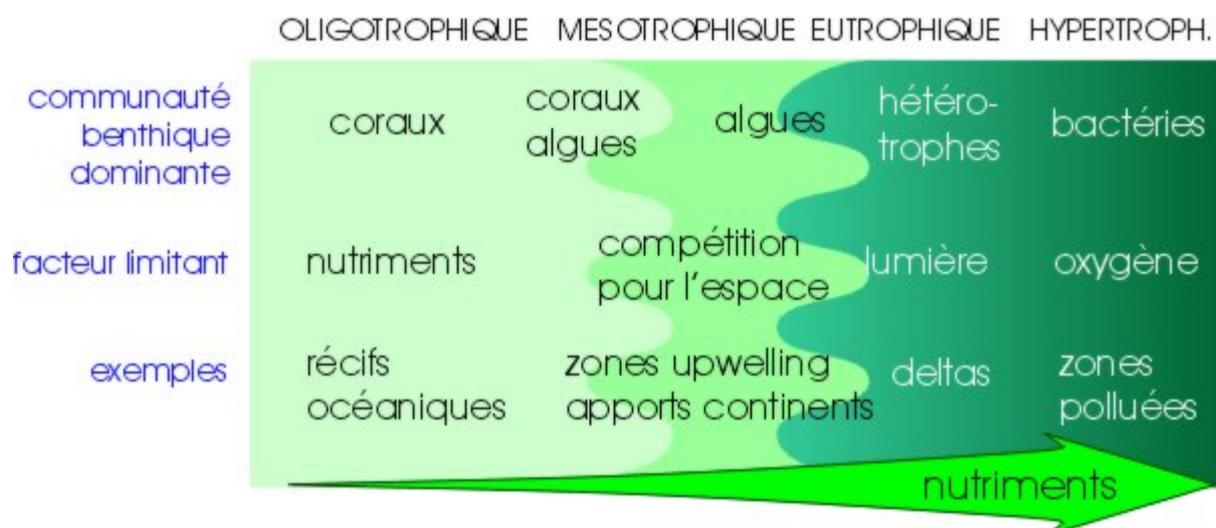


FIGURE 4.7 – Communautés organiques et nutriments dans les eaux[101].

que se développe largement le phytoplancton ; le facteur limitant est la lumière et la profondeur de la zone photique et enfin, en milieu hypertrophique, le développement de phytoplancton et l'accumulation de la matière organique sont tels que la dégradation de cette matière consomme une bonne part de l'oxygène du sédiment, limitant la vie benthique ; dans ce dernier cas, le facteur important est la teneur résiduelle en oxygène.

*L'influence de la lumière* : la pénétration de la lumière permet également de distinguer deux domaines entre lesquels les conditions biologiques varieront considérablement : un domaine photique et un domaine aphotique. L'absorption de la lumière par l'eau est sélective : les infrarouges sont absorbés dans le premier mètre, tandis que les longueurs d'ondes plus courtes (bleu) pénètrent relativement profondément (plus de 100 m). Les différents organismes n'utilisant pas les mêmes longueurs d'onde en fonction de leur pigment (algues rouges et algues vertes, par exemple), l'étendue de la zone photique est variable suivant les communautés considérées.

Il est évident que certains facteurs ne sont pas indépendants les uns des autres et que l'édification d'un accident topographique continu (barrière, banc, récif, seuil) aura une incidence sur le chimisme des eaux et sur leur dynamique. Dès ce moment, la plate-forme interne sera à circulation restreinte. Si la barrière est de nature algale (algues vertes, cyanobactéries) ou récifale (coraux, algues rouges), elle ne pourra s'établir que dans le domaine photique. Même si les eaux sont peu turbides et claires, les profondeurs d'implantation n'excéderont pas quelques dizaines de mètres.

♣ En milieu intertidal où le "beach-rock" ou "grès de plage" qui résulte de l'induration rapide des sédiments par précipitation de ciment carbonaté entre les grains, les périodes d'exondation et d'ennoyage se marquent par des dépôts et des faciès typiques (birdseyes, etc.), parfois rythmiques. L'énergie des dépôts y est souvent élevée; toutefois, suivant l'ampleur des marées, la direction des vents et des courants, la présence ou non d'une barrière, les sédiments seront grossiers ou fins. C'est un milieu où la vie est généralement abondante, mais où les conditions écologiques sont extrêmement difficiles du fait des alternances entre émergence et immersion, des variations de température, d'insolation, de salinité, de pH, de chimisme des eaux. Seuls des organismes spécialement adaptés peuvent y survivre. L'influence du climat est toujours importante, par exemple en ce qui concerne le développement des tapis algo-microbiens, localisés dans l'intertidal en climat aride, dans le supratidal en climat plus humide. C'est dans ce milieu intertidal que l'on rencontre les plages, chenaux de marée, levées, mangroves, etc. C'est aussi avec le milieu supratidal un environnement privilégié de la diagenèse précoce.

◆ Dans nos échantillons, la faible concentration de  $CaCO_3$  est due aux conditions d'énergie élevée des vagues, et la rareté des sédiments calcaires et fragments de coquillage par endroit.

#### 4.4.13 Le Mercure Total

La concentration de mercure varie de  $1.13 \mu g.g^{-1}$  à  $5.01 \mu g.g^{-1}$ , avec une concentration moyenne de  $2.36 \mu g.g^{-1}$ . Ces concentrations de mercure dans les échantillons beachrocks sont trop élevés par rapport à la valeur moyenne de mercure dans la croûte terrestre, qui est de  $0.08 \mu g.g^{-1}$  ([46]). La forte concentration de Hg ( $5.01 \mu g.g^{-1}$ ) dans le cinquième échantillon est due à sa proximité du point de rejet de l'industrie chlore-alkali. La concentration du Hg dans les échantillons analysés est plus élevée que celle déterminée dans les sédiments provenant d'autres régions côtières dans le monde.

L'origine de la forte concentration du Hg dans le grès de plage est le dépôt atmosphérique et les rejets industriels en relation direct avec les eaux côtières, notamment l'industrie du chlore-alkali de *Mostaganem*, dont les effluents sont directement rejetés dans l'eau de mer et sans traitement (l'industrie du chlor-alkali est caractérisée aussi par l'émission d'une pollution mercurielle atmosphérique), sauf une simple décantation. Ainsi l'industrie; chimique, pétrochimique et gazière dans la zone industrielle d'Arzew représentent une source importante d'émission de mercure, vu la taille des différents complexes et leur capacité de production croissante.

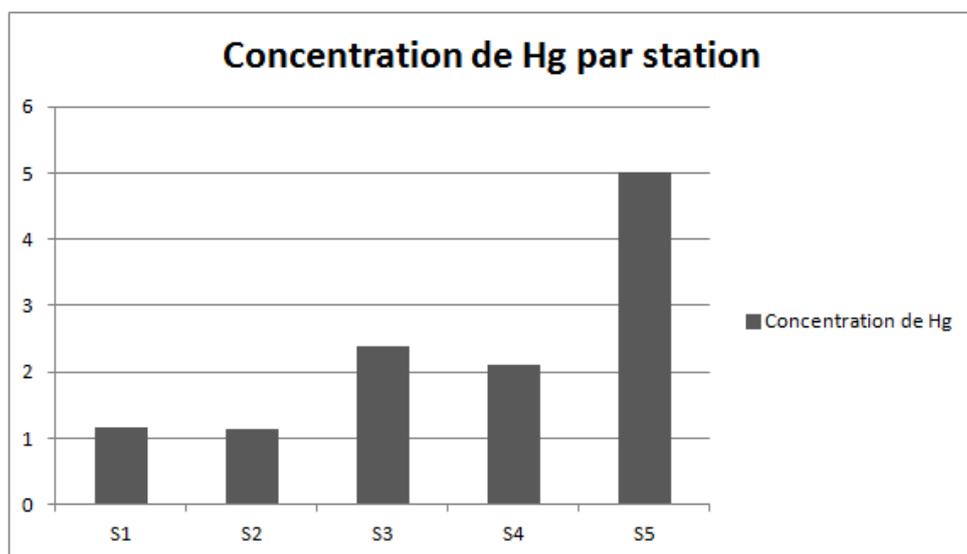


FIGURE 4.8 – Histogramme de concentration de Mercure total par station ( $\mu\text{g/g}$ ) .

TABLE 4.2 – Concentration de Mercure dans certaines régions du monde et comparaison

Zone	$Hg_{moyenne} (\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$	Références	
Dans cette étude	2.36	-	
Southern California Bight	0.05	[106]	
Gulf of Mannar, India	0.174	[108]	
Loukkos estuarie, Morocco	0.0306	[114]	
Sebou estuarie, Morocco	0.06	[114]	
Croûte terrestre	0.08	[46]	
OSPAR 2008	LOWER EAC 0.05	UPPER EAC 0.5	[115]

TABLE 4.3 – Classification de Müller

Classe	Valeur de $I_{geo}$	Degré de pollution
0	$I_{geo} \leq 0$	Non pollué
1	$0 < I_{geo} < 1$	Non pollué à modérément pollué
2	$1 < I_{geo} < 2$	Modérément pollué
3	$2 < I_{geo} < 3$	Modérément à fortement pollué
4	$3 < I_{geo} < 4$	Fortement pollué
5	$4 < I_{geo} < 5$	Fortement à très fortement pollué
6	$5 < I_{geo}$	Très fortement pollué

#### 4.4.14 L'évaluation de la pollution par l'indice de géo-accumulation "L'indice de Müller"

A fin d'évaluer le degré de pollution des sédiments et mesurer l'influence humaine, l'indice de géo-accumulation de Müller a été utilisé [116]. L'indice sert à déterminer le niveau de pollution par les métaux (tableau 4.3). Il est déterminé à partir du bruit de fond géochimique à l'aide de la formule suivante :

$$I_{geo} = \text{Log}_2 \times (\text{Cn}/1.5\text{Bn})$$

Où :

Cn : la concentration du métal dans le sédiment.

Bn : Le bruit de fond géochimique.

L'indice de géo-accumulation moyen calculé pour les échantillons de beachrocks de la zone étudiée (voir figure 4.1), montre l'appartenance de la pollution des sédiments à la classe 5 selon la classification de Müller, c'est-à-dire fortement à très fortement pollué. Ce degré de pollution indique que le mercure était abondant dans la zone intertidale lors de la formation de ces beachrocks et donc aussi abondant dans les eaux côtières.

Cette forte accumulation de mercure dans les beachrocks est une conséquence directe des événements locaux tels que : les rejets industriels et municipaux et les apports fluviaux, mais aussi en raison des conditions physico-chimiques et climatiques de formation des beachrocks. Le mouvement des eaux de surface est l'une des conséquences permanentes de la pollution des eaux côtières dans la zone d'étude. La recirculation de l'eau dans le bassin méditerranéen peut transporter le mercure libéré dans d'autres côtes. Les eaux de l'océan peuvent contenir aussi du mercure en raison du transport transcontinental et planétaire du mercure (voir (4.9),(3.4),(3.5)).

Egalement la circulation des eaux de surface dans le bassin méditerranéen permet la dispersion régionale et même mondiale de la pollution. La circulation générale le long de

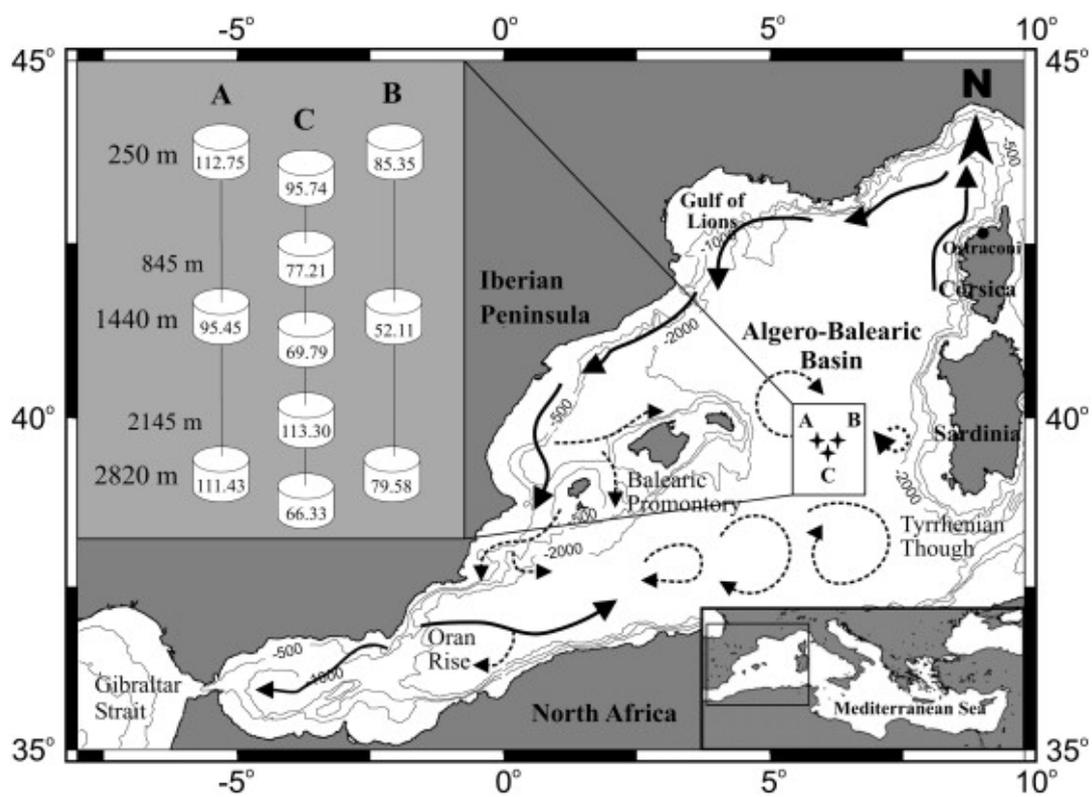


FIGURE 4.9 – La circulation des eaux de surface dans la mer Méditerranée Occidentale [117].

la côte nord-africaine est créée par l'entrée compensatrice des eaux de l'Atlantique par le détroit de Gibraltar.

Les fortes teneurs de mercure dans les beachrocks, nous revelent la possibilité éventuelle de présence de mercure dans d'autres sédiments de surface, peut être de fond et à des concentrations très importantes. Sachant que le mercure, de part ses caractéristiques physico-chimiques particulières et son aptitude à se lier à d'autres métaux ; il peut faire l'objet de remobilisation et contaminer par conséquent les eaux et les sédiments.

Ceci nous permet de confirmer que la présence de forte concentration de mercure dans les beachrocks, est du principalement à sa présence et en forte teneurs dans les eaux de surfaces côtières du golfe d'Arzew. La morphologie et la diagénèse des roches étudiés, confirme la présence du mercure et de façon continue dans les eaux dans la zone de balancement des marrés.

#### **4.4.15 Conclusion**

L'évaluation du degré de pollution des beachrocks par le mercure, est un moyen efficace pour mesurer l'impact et envisager l'apport fluvial, marin et atmosphérique de ce type de polluant sur les côtes du golfe d'Arzew. L'identification des sources potentielles de cette pollution permet d'aviser l'intérêt scientifique et public afin de prendre des mesures nécessaires et adéquates pour la protection de la faune et la flore et même la santé humaine, car les métaux lourds par leur dangerosité constituent un risque permanent avec des conséquences très néfastes pour le genre humain.

## A Note on Remobilization of Heavy Metals from Beachrocks to Costal Water as Consequence of Sea Water Acidification

Salim Bouchentouf<sup>1</sup>

### Abstract

---

*Sediments are considered as reservoirs of metals, many studies have shown the ability of beachrocks "rocks that form on the beaches" for trapping metals during the process of formation and cementation. The beachrocks are chemically composed primarily of calcium carbonate "CaCO<sub>3</sub>" which easily allows the weathering of rocks and releasing metals trapped before "washing" as a result of acidity. In this note we highlight the probable remobilization of metals form beachroks to coastal waters by leaching due to rising acidity of seawater.*

---

**Key Words:** heavy metals; sea water; beachrocks; pH variability; calcium carbonate; pollution

### 1. Introduction

Industrial and urban activities in coastal areas introduce significant quantities of pollutants in the marine environment, causing permanent disruption of marine systems and therefore environmental and ecological degradation. Contamination of seawater by heavy metals is due to industrial effluents and land saturation by solid waste ([1], [2]). Coastal and estuarine sediments are considered as reservoirs or wells of many chemical pollutants, particularly heavy metals. Metal contamination of sediments is a danger for water, inhabiting species and human health ([3], [4]). According to the geological dictionary [5], beach sandstones or "beachrocks" are friable sandstone with limestone cement, which form on some sedimentation carbonate beaches. By extension, the term is used even when the elements of rock are largely or even solely composed of limestone debris (figure 1 and 2). What is known in coastal morphology as the beachrock; a beach sediment consolidated by calcareous cement. This intertidal consolidation can be a current or former phenomenon [6].



Figure 1. Beachrock Collected Along the Arzew gulf (Algeria)

---

<sup>1</sup> Laboratory of Macromolecular Physical and Organic Chemistry, Djillali Liabes University of Sidi-Bel-Abbes, BP. 89, Algeria



**Figure 2. A: Beach Rock along the Beach of Coral Bay. B: Detail of a Beach Rock Showing the Incorporation of Shells and Fragments of Sandstone (Arrow), Australia, [7]**

Sandstone beaches during their diagenesis and outside the formation phenomenon can trap heavy metals ([8],[9]), but these rocks are subjected to different climatic and hydrodynamic phenomena. This note highlight the contribution of chemical conditions "pH raising" on alteration of beachrocks and the releasing of heavy metals previously trapped.

## 2. Beachrocks Formation and Chemical Composition

There are a number of theories regarding the process of beach sand cementation. Different mechanisms of cementation appear to be responsible at different localities. The primary mechanisms proposed for the origin of beachrock cements are as follows ([10]):

- Physicochemical precipitation of high-Mg calcite and aragonite from seawater as a result of high temperatures,  $\text{CaCO}_3$  supersaturation, and/or
- Physicochemical precipitation of low-Mg calcite and aragonite by mixing of meteoric and fresh ground water with seawater;
- Physicochemical precipitation of high-Mg calcite and aragonite by degassing of  $\text{CO}_2$  from beach sediment pore water;
- Precipitation of micritic calcium carbonate as a byproduct of microbiological activity.

### 2.1. Heavy Metal Presence in Beachrocks

According to different researchs; beachrocks are trapping heavy metals during formation, table 01 shows mercury presences in some beachrocks over the world.

**Table 1. Mercury Presence in Beachrocks from Some World Regions**

Area	Mean Hg ( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ )	Mean $\text{CaCO}_3$ (%)	References
Arzew Gulf, Algeria	2.4	61.11	[9]
Gulf of Mannar, India	0.174	79.35	[8]
Southern California Bight	0.05	–	[11]
Taranto Gulf	0.12	–	[1]

## 3. Sea Water Acidification

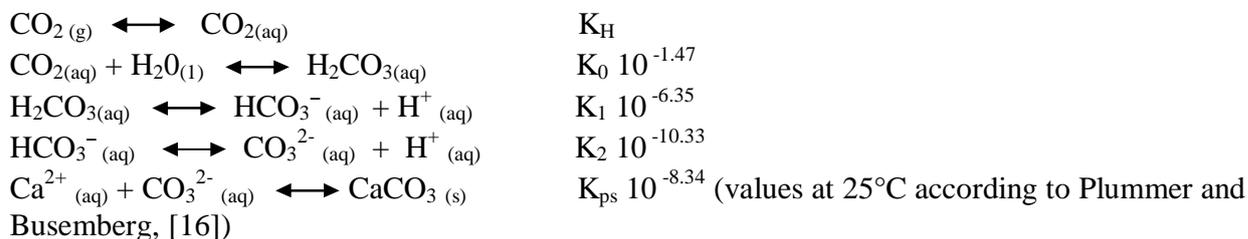
Sea water acidification is due to many factors and sources. PH variability is affecting marine health ecosystem as described in different studies.

The major driver of surface ocean pH change is the addition or removal of CO<sub>2</sub> by physical or biological activities. Photoautotrophic CO<sub>2</sub> depletion can cause significant diel pH oscillation with the lowest pH occurring during the night when CO<sub>2</sub> is released by respiration, while the highest values occur during the afternoon when photosynthesis removes CO<sub>2</sub>. This diurnal oscillation is superimposed upon seasonal variations in pH, with lowest mean pH occurring in winter and highest in summer, due to changes in water temperature, the gross photosynthesis and respiration of the community [12]. Excessive biological production of organic matter (OM) in coastal ocean surface waters induced by human inputs of nutrients (that is, eutrophication) and the subsequent development of hypoxia ([O<sub>2</sub>] < 62.5 μM) in subpycnocline waters (that is, the lower part of a stratified water column) due to respiration of the sinking OM have been reported with increasing frequency.

This process has received global attention because of the negative impact of eutrophication and hypoxic events on coastal ecosystems. The same respiratory processes, however, also release carbon dioxide (CO<sub>2</sub>), lowering the pH (that is, increasing acidity) of subsurface waters in these regions [13]. Ocean acidification, resulting from dissolution of atmospheric anthropogenic CO<sub>2</sub> in oceanic waters, represents an additional emerging global threat to the health of marine ecosystems. Coastal ocean waters undergo natural pH fluctuations on daily, seasonal, and even inter-annual scales; however, the atmospheric CO<sub>2</sub> increase has also caused long-term increases in sea surface CO<sub>2</sub> concentration, resulting in decreases in pH. Such a trend is predicted to alter patterns of biogenic carbonate formation and may also significantly affect other ocean biogeochemical cycles [13]. Also pollution of sea water due to anthropogenic activities contributes significantly to chemical water parameters change (pH) [14]. Recent studies concluded generally that the decrease in calcification at high-CO<sub>2</sub> levels was due to decreased pH values [15].

#### 4. Chemical Reaction

The calcium-carbon system can be represented by the following reactions ([20]):

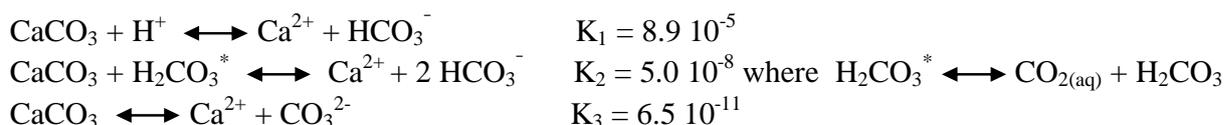


The total amount of an element is invariant and equal to the sum of all the chemical species containing. This relationship is the equation of conservation of matter.

##### 4.1. Beachrocks Dissolution

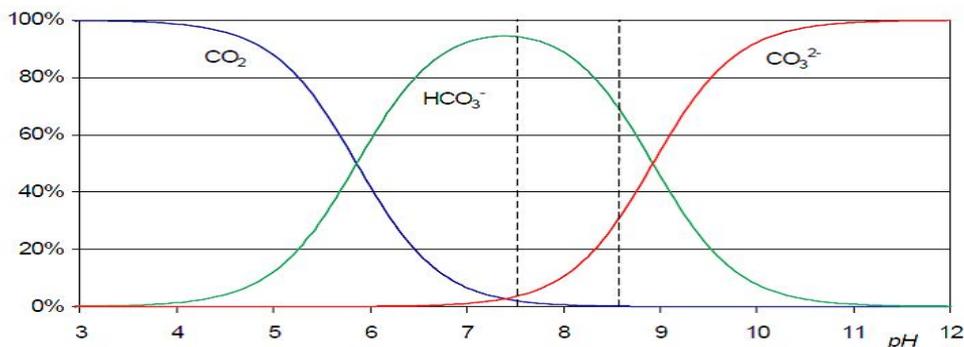
We consider Beachrocks as carbonate rocks due to the high presence of CaCO<sub>3</sub>, so the dissolution is influenced by many parameters such as pH, thermodynamics conditions, temperature, salinity, presence of inhibitors (Mg<sup>2+</sup>, HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup>), surface morphology ([17], [18], [19], [20], [21], [22], [23], [24], [25]). In our study we focus on pH influence only.

Reactions that may be involved during the dissolution of CaCO<sub>3</sub> are [19]:

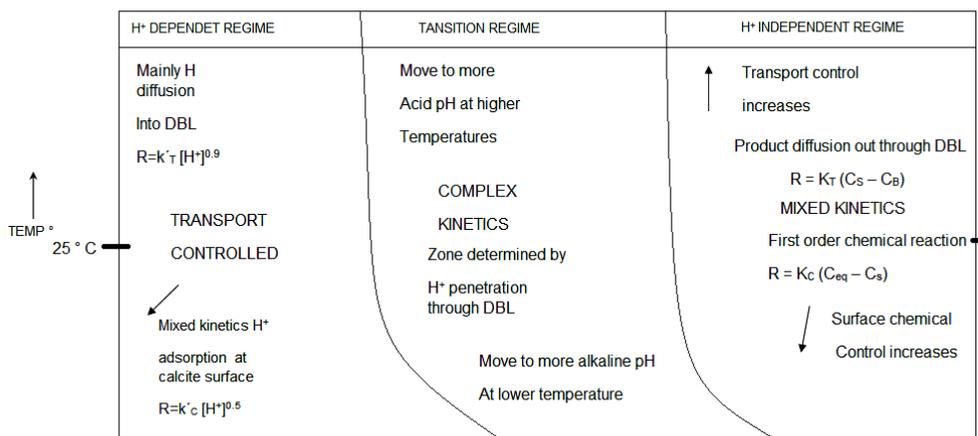


## 4.2. Kinetics of Dissolution

Figure 3 shows that for the usual pH of seawater, the  $\text{HCO}_3^-$  ion is predominant on the carbonate ion and  $\text{CO}_2(\text{aq})$ , figure 4 shows summary of kinetics dissolution of  $\text{CaCO}_3$  according to temperature and pH.



**Figure 3: Variation Depending on the Ph Of  $[\text{CO}_2]/\text{TC}$ ,  $[\text{HCO}_3^-]/\text{TC}$ ,  $[\text{CO}_3^{2-}]/\text{TC}$ , in Water Of 35 Salinity and at 25°C**



**Figure 4: Kinetics Dissolution Regimes According to Ph and Temperatures [18]**

## 5. Discussion and Conclusion

Calcification in a marine environment is highly related to the acidity of the latter, it is clear that the increasing acidity disrupts the balance by slowing the calcification which leads us to conclude that the formation of beachrocks is also slowed and maybe even canceled.

If we consider that the degree and rate of rock alteration is in relation with rock's surface, it may be said that beachrocks are increasingly subject to dissolution because the cementation is not continuous; this is due to pH decrease which does not allow rocks cementation by maintaining limestone dissolved. Therefore sea water pH decreasing due to  $\text{CO}_2$  reabsorption by ocean, eutrophication and human activities releasing acid effluents contribute significantly to beachrocks dissolution and even sedimentary rocks. Alteration allows liberating trapped heavy metals and contamination of water, marine fauna and flora, and even human health via the chain food.

As a conclusion we can say that the acidification of sea water can cause heavy metals releasing from sedimentary rocks and therefore pollution of coastal waters affecting marine ecosystem health and even human health. This is another indirect consequence of CO<sub>2</sub> increase due to human activity.

### References

- Buccolieri, A., Buccolieri, G., Cardellicchio, N., Dell'Atti, A., Di Leo, A., Maci, A. (2006). Heavy metals in marine sediments of Taranto Gulf (Ionian Sea, Southern Italy). *Marine Chemistry* 99, 1–4, 227–235
- Satpathy, K.K., Natesan, U., Sarguru, S., Mohanty, A.K., Prasad, MVR & Sarkar, S.K. (2008). Seasonal variations in mercury concentrations in the coastal waters of Kalpakkam, southeast coast of India. *Curr. Sci.*, 95.
- Förstner, U, Wittmann, GTW. (1981). *Metal pollution in the aquatic environment*. 2<sup>nd</sup> Edition. Berlin, Springer, 486 p.
- Boucheseiche, C., Cremill, e E., Pelte, T. & Pojer, K. (2002). Bassin Rhône-Méditerranée-Corse. Guide technique n°7, Pollution toxique et l'écotoxicologie: notion de base. Lyon, Agence de l'Eau Rhône-Méditerranée-Corse, 83 pp.
- Foucault, A., Raoult, J.F. (2010). *Dictionnaire de géologie*, 7 eme édition, Dunos, Paris.
- Guilcher, A. (1961). Le "beach-rock" ou grès de plage. In : *Annales de Géographie*. t. 70, n°378. pp. 113-125. doi : 10.3406/geo.1961.15487
- Prof. F. Boulvain, (2013), *Eléments de Sédimentologie et de Pétrologie sédimentaire*. [Online] Available: <http://www2.ulg.ac.be/geolsed/sedim/sedimentologie.htm>
- Sahayam, J.D., Chandrasekar, N., Kumar, S.K. & Rajamanickam, G.V. (2010). Distribution of arsenic and mercury in subtropical coastal beachrock, Gulf of Mannar, India". *J. Earth Syst. Sci.*, Vol. 119 (1), pp. 129-135.
- Bouchentouf, S, Ainaad Tabet, D & Ramdani, M, "Mercury pollution in beachrocks from the Arzew gulf (west of Algeria)," *Travaux de l'Institut Scientifique, Rabat*, in press.
- Turner, R.J. (2005). Beachrock, in Schwartz, ML, ed., *Encyclopedia of Coastal Science*. Kluwer Academic Publishers, The Netherlands. Pp. 183-186.
- Schiff, K.C., Weisberg, S.B. (1999). Iron as a reference elements for determining trace metal enrichment in Southern California coastal shelf sediments. *Marine Env. Res.*, 48, 161-176.
- Kerrison, P., Hall-Spencer, J.M., Suggett, D.J., Hepburn, L.J., Steinke, M. (2011). Assessment of pH variability at a coastal CO<sub>2</sub> vent for ocean acidification studies, *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, XXX.1-9
- Cai, W., Hu, X., Huang, W., Murrell, M.C., Lehrter, J.C., Lohrenz, S.E., Chou, W., Zhai, W., Hollibaugh, J.T., Wang, Y., Zhao, P., Guo, X., Gundersen, K., Dai, M., and Gong G. (2011). Acidification of subsurface coastal waters enhanced by eutrophication, *nature geoscience* DOI: 10.1038/NNGEO1297
- Bose, R., De, A., Sen, G., Mukherjee, A.D. (2012). Comparative Study of the Physico-Chemical Parameters of the Coastal Waters in Rivers Matla and Saptamukhi: Impacts of Coastal Water Coastal Pollution, *Journal of Water Chemistry and Technology*, Vol. 34, No. 5, pp. 246–251.
- Semesi, I.S., Kangwe, J., Björk, M. (2009). Alterations in seawater pH and CO<sub>2</sub> affect calcification and photosynthesis in the tropical coralline alga, *Hydrolithon* sp. (Rhodophyta), *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 84, 337–341
- Plummer, N., Busemberg, E. (1982) The solubility of calcite, aragonite and vaterite in CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O solutions between 0 and 90°C, and a evaluation of the aqueous model for the system CaCO<sub>3</sub>-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O. *Geochemica and Cosmochemica Acta*, vol.46, pp 1011-1040.
- Plummer, N., Wigley, T. M. L., Parkhurst, D. L. (1978) The kinetics of calcite dissolution in CO<sub>2</sub>-water systems at 5° to 60°C and 0.0 to 1.0 atm CO<sub>2</sub>. *American Journal of Science*, vol. 278, pp 179-216.

- Sjöberg, E.L., Rickard, D. T. (1984). Temperature dependence of calcite dissolution kinetics between 1 and 62°C pH 2.7 to 8.4 in aqueous solutions. *Geochimica and Cosmochimica Acta*, vol. 48, pp 485-493.
- Chou, L., Garrels, R. M., Wollast, R. (1989); Comparative study of the kinetics and mechanisms of dissolution of carbonate minerals. *Chemical Geology*, 78, pp 269-282.
- Mucci, A., Morse, J. W. (1983). The incorporation of Mg<sup>2+</sup> and Sr<sup>2+</sup> into calcite overgrowths: influences of growth rate and solution composition. *Geochemica and Cosmochemica Acta*, vol.47, pp 217-233.
- Dove, P.M., Hochella, M.F. (1993). Calcite precipitation mechanisms and inhibition by orthophosphate: In situ observations by Scanning Force Microscopy. *Geochemica and Cosmochemica Acta*, vol.57, pp 705-714.
- Wollast, R. (1990). Rate and mechanism of Dissolution of Carbonates in the system CaCO<sub>3</sub>- MgCO<sub>3</sub>, in W. Stumm, Ed. *Aquatic Chemical kinetics, Reaction and Rates of Processes in Natural Water*, Wiley-Interscience, New York, pp 431-445.
- Alkattan, M. (1996). Contribution à l'étude de la cinétique de dissolution de minéraux très solubles : halite, calcite en milieu acide. *Thèse UPS Toulouse*, pp 102-145.
- Buhmann, D., Dreybrodt, W. (1985). The kinetics of calcite dissolution and precipitation in geologically relevant situations of karst areas 1.Open System. *Chemical Geology*, 48, pp 189- 211.
- Macinnis, I. N. Brantley, S. L. (1992). The role of dislocations and surface morphology in calcite dissolution. *Geochimica and Cosmochemica Acta*, vol.56, pp 1113-1126.

# Bio-monitoring of Trace Mercury Using Seabirds' Dejections from Arzew Gulf: A Potential Risk for Human Health

BOUCHENTOUF Salim\*, AÏNAD TABET Driss

Laboratory of Macromolecular Physical and Organic Chemistry, Djillali Liabes University of Sidi-Bel-Abbes, BP. 89, Algeria

\*Corresponding author: [bouchentouf.salim@yahoo.fr](mailto:bouchentouf.salim@yahoo.fr)

Received November 24, 2013; Revised December 18, 2013; Accepted December 30, 2013

**Abstract** Pollution of the environment can be determined by means of biological methods with the help of bioindicators-organisms which give information on the quality vance of their environment. In the present study the first trace mercury bio-monitoring using seabirds' dejections is investigated in the Arzew gulf. Excrements analysis from ten stations using ICP-MS shows high level (Hg) contamination up to  $2.27 \pm 0.05 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ . Dejections' contamination is due to mercury bioaccumulation via web food owing to the presence of this contaminant in coastal area coming from anthropogenic activities. Potential transfer of mercury to human causing health damage is very likely because of population fisheries consumption. Urgent measures must be taken to remedy this pollution aspect and prevent human health.

**Keywords:** mercury, bio-monitoring, seabirds, fecal matter, chain food, Arzew gulf, coastal pollution

**Cite This Article:** BOUCHENTOUF Salim, and AÏNAD TABET Driss, "Bio-monitoring of Trace Mercury Using Seabirds' Dejections from Arzew Gulf: A Potential Risk for Human Health." *Journal of Environment Pollution and Human Health* 2, no. 1 (2014): 7-11. doi: 10.12691/jephh-2-1-2.

## 1. Introduction

Industrial and urban activities in coastal areas introduce significant quantities of pollutants in the marine environment, causing permanent disruption of marine systems and therefore environmental and ecological degradation. Contamination of seawater by heavy metals is due to industrial effluents and land saturation by solid waste [1,2]. These metallic elements are usually found at low concentrations, in the order of ppm, but may pose a potential danger to the health and functioning of the ecosystem. This contamination may occur directly or indirectly by transfer phenomena in the trophic chain [3,4].

Heavy metals tend to accumulate in advanced organisms through bio-magnification effects in the food chain. Thus they can enter into human body, and accumulate in the human tissues to pose chronic toxicity (Figure 1). Chronic assimilation of heavy metals is known cause of cancer [5] and can damage vital organ functions. Accumulation of heavy metals in the food web can occur either by accumulation from the surrounding medium, such as water or sediment, or by bioaccumulation from the food source [6]. According to Syed Lal Shah and Ahmet Altindag [7] heavy metals may affect organisms directly or indirectly by transferring to the next tropic level of the food chain. The most serious results of their persistence are biological amplification through the food chain. In the aquatic environment, heavy metals in dissolved form are easily taken up by aquatic organisms where they are

strongly bound with sulfhydryl groups of proteins and accumulate in their tissues [8].

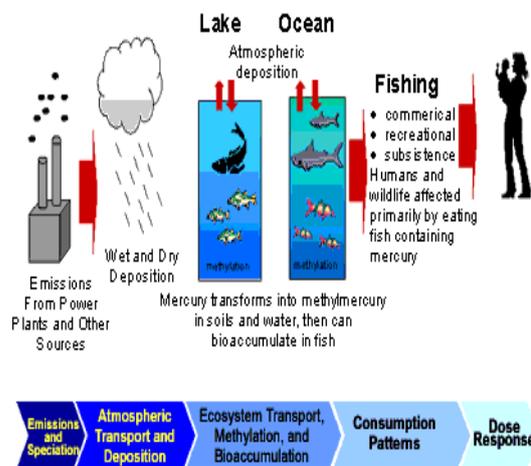


Figure 1. Mercury in the environment (US EPA)

The accumulation of heavy metals in the tissues of organisms can result in chronic illness and cause potential damage to the population. Mercury (Hg) is a highly toxic heavy metal, widely occurring in the Mediterranean environment due to both natural emissions such as volcanoes, fumaroles, solfataras and geological anomalies, and anthropogenic sources from industry and waste incineration. In fact, Hg concentrations in various seabirds, fish and shellfish have been found to be higher in the Mediterranean than in Atlantic areas. In the Mediterranean in particular, Hg deposition is greatly affected by air mass

transportation of particulate and elemental Hg from northern and northeastern Europe. Wet deposition is the most efficient removal pathway for atmospheric Hg, and is predicted to occur in the highest levels over mountainous areas such those in northern Greece, as expected, due to the higher precipitation usually occurring there [9]. Mercury is a special concern in marine ecosystems, where methylation occurs during the process of biotransformation and accumulates in biota [10,11].

Bio-concentration, bioaccumulation and biomagnifications of chemical material in oceanic biota are active processes that depend on chemical characteristics, environmental factors (salinity and temperature), trophic level, concentration of fat, metabolism and bioavailability (entry and transfer of contaminants) [12]. There have been numerous studies dedicated to the study of mercury toxicity. Table 1 shows a few below for the better understanding towards mercury toxicity.

**Table 1. Effect of low dose mercury toxicity on various organ systems**

System	Troubles	Reference
Nervous system Adults	Memory loss, including Alzheimer like dementia, deficit in attention, hypoesthesia, ataxia, dysarthria, subclinical finger tremor impairment of hearing and vision, sensory disturbances, increased fatigue	[13]
Nervous system Children/infants	Deficit in language (late talking) and memory deficit in attention, Autism	[13]
Motor system Adults	Disruption of fine motor function, decreased muscular strength, increased tiredness	[13]
Motor system Children/infants	Late walking	[13]
Renal system	Increases plasma creatinine level	[13]
Cardiovascular system	Alters normal cardiovascular homeostasis	[13]
Immune system	Decreases overall immunity of the body, exacerbates lupus like autoimmunity, multiple sclerosis, autoimmune thyroiditis or atopic eczema	[13]
Reproductive system	Decreases rate of fertility in both males and females, birth of abnormal offsprings	[13]

Monitoring the coastal environment has arisen from the need to protect human health and living marine resources. The simplest solution proposed to date has been to measure and compare the concentration levels of pollutants in space and time and, from the data collected, to identify natural and anthropogenic contamination levels and pinpoint variations. This means of assessing contamination has been widely used for metals in the different compartments of the coastal environment [14].

Bio-monitoring is essential for evaluating the environmental influence of contamination. Several global bio-monitoring programs have been carried out, including United Nations Environment Programme (UNEP) for global monitoring of persistent toxic substances (PTS) and of persistent organic pollutants (POPs). Effective bio-monitors are those with low-cost, ease of sampling, and showing a good correlation with environmental quality change of ecosystems [15].

Various metal-accumulating biomaterials, such as plants, non-parasite organisms (lichens, mosses, algae) and animal tissues and organs (feathers, livers, kidneys, bones) have been used as environmental bio-monitors. Mollusks, especially mussels and oysters, were found promising for monitoring the change of heavy metal contamination in aquatic systems. Using living organism tissues as environmental bio-indicators oftentimes can be limited because of the constraint by different national or international regulations for wildlife protection. In addition, many living organisms are generally difficult to provide a continuous historical record of contamination in an ecosystem. Analysis of trace mercury in fecal matter is a promising way for use of feces as bio-indicator in order to assess contamination and prevent risk that occur human health [15,16].

At present, a significant portion of global diet consists of foods of aquatic origin, either fresh or processed and from fresh or salt water. This consumption has had a positive economic impact on commercial fishing as the

associated food processing industries, and each year a wide variety of manufactured seafood products are launched on the market [17]. Monitoring mercury contamination through the food chain is becoming more and more necessary.

In our study we analyze total mercury (Hg) concentration in dejections of seabirds from *Arzew* gulf to assess level contamination and show potential risk that occur human by consumption of fish from this gulf.

## 2. Sampling and Analysis Method

### 2.1. Description of the Study Area

The *Arzew* gulf (Figure 2) is one of the major units of the continental Algerian West shelf. It is between the *Arzew* massif (Carbon cape, 0° 20'W) at the West and the *Cheliff* Delta at the East (Ivi cape, 0° 20'W), which gives a longitudinal development on about 50 km. Two rivers of very unequal importance feed the gulf, the middle *Cheliff* at East and the minor *Macla* at the West [18].

### 2.2. Sources of Mercury in the Gulf of Arzew

Chlorine production is among the human activities most associated to high mercury use. The chlorine industry situated in *Mostaganem* region is one of the main sources of mercury discharged in the marine environment. This industry uses electrolysis process with mercury cathode. Liquid effluents are directly discharged into the sea without treatment. Petroleum and natural gas processing also contribute significantly to mercury liberation into environment. *Arzew* is the biggest North African oil and gas industry platform [19].

### 2.3. Sampling

The *Arzew* gulf was chosen to perform this study because of its geographical and demographic importance

(important wetlands for migratory birds, more than 2.5 million habitants). It is the receptacle of pollution from several industries including chlorine industry which rejects mercury in the environment. A previous study showed high mercury in surface sediments [19], the presence of this chemical element in sediments led us to explore its presence in living organisms using seabirds' dejections knowing the lack of studies on mortality of marine birds in Algeria [20].

The number of considered sampling points depends essentially on the result of prospection according to the same species seabirds gathering, it depends also on sampler accessibility to sites allowing a fluent course with reduced carbon footprint knowing that the collection was done each two days during four months from distanced and scattered places along the *Arzew* gulf (50 km).

Ten sampling sites were chosen and birds were recognized generally as Mediterranean gulls during all sampling period. Figure 2 shows also sampling sites. Fresh excrements were collected between March and June 2013 in each sampling site using stainless steel knife removing any strange matter. The collected samples were stored in polythene bags and frozen prior to sample

preparation for chemical analysis. According to Yin [15] "fresh" excrements mean that it's produced by seabirds or in the past couple of days.

## 2.4. Total Mercury (Hg) Analysis

For each station a homogeneous sample has been constituted in order to be analyzed. Samples were dried under sunlight. They were crushed using agate pestle and mortar before further analytical procedures. According to metal analysis standards, samples were subjected to a pretreatment for determination by ICP-MS. Before analysis, samples were prepared in order to obtain a subsample homogeneous enough to be representative of the main sample. The sample was dried in an oven at 40° C for 16 hours. The sample was then smashed to obtain a fine powder. The mineralization was performed on 0.5 g of this powder with 6 ml of hydrochloric acid and 2 ml of nitric acid (aqua regia). This step was done at 950° C for 75 min on a heating block; the mineral deposit was then adjusted to 50 ml. An appropriate dilution was then performed before analysis. The mercury analysis was made according to the standard ISO 16772-NA.

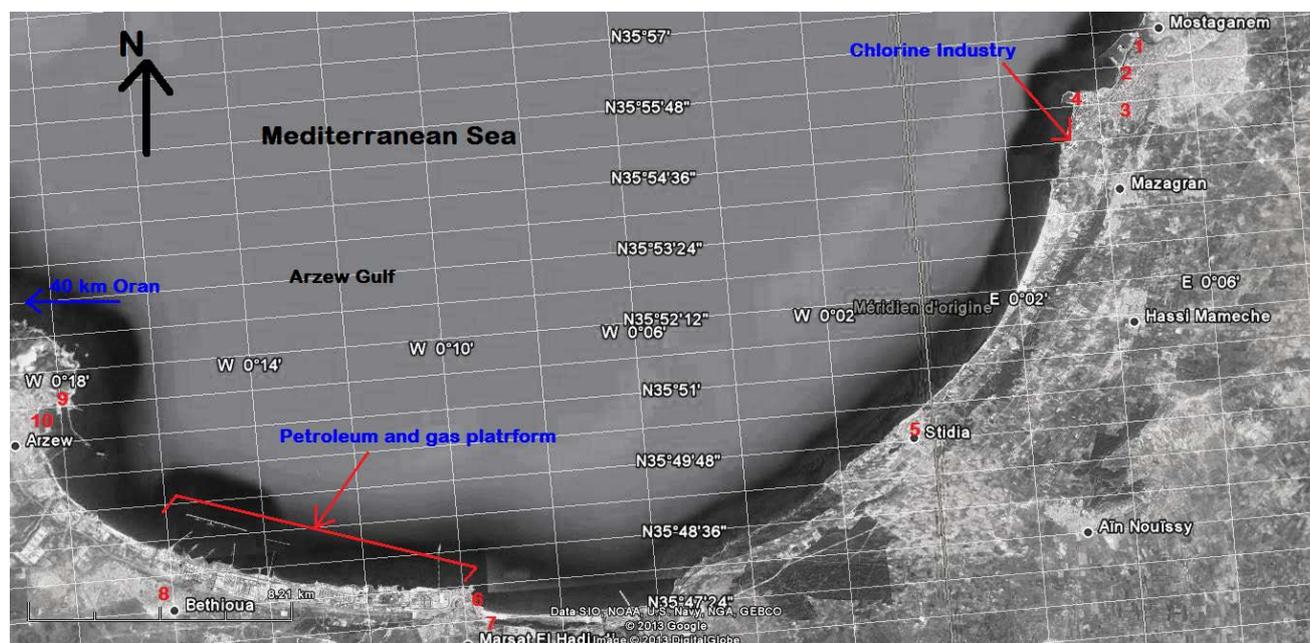


Figure 2. Geographic position of sampling sites and important mercury sources in Arzew gulf

Table 2. Total mercury concentration in seabirds' excrements from Arzew gulf

Position sampling	01	02	03	04	05	06	07	08	09	10
Total mercury concentration (Hg) ( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ )	1.14 ± 0.04	2.01 ± 0.04	1.88 ± 0.04	2.27 ± 0.05	1.92 ± 0.05	0.87 ± 0.7	0.08 ± 0.02	1.01 ± 0.03	1.61 ± 0.03	1.43 ± 0.03

## 3. Results and Discussion

Fecal analysis shows presence of mercury in seabirds' dejections. Figure 3 and Table 2 show total mercury concentration in samples collected from chosen sites in Arzew gulf. The highest concentration was found in station number 04 ( $2.27 \pm 0.05$ ) and the lowest one in station number 07 ( $0.08 \pm 0.02$ ). Relying on previous study [16], mercury exists and freely circulates in coastal water of Arzew gulf. Presence of mercury in seabirds'

dejections can be due to two factors; first one is chain web; seabirds are omnivorous and their diet is based mostly on fish which can accumulate mercury. The second factor is inhalation via air because chlorine industry presence in Mostaganem region which uses electrolysis process and releases mercury in atmosphere. Sample number 07 gives the lowest mercury concentration; this is can be due to seabirds' difference diet compared to other sampling sites, and also presence of other migrant seabirds. Table 3 shows mercury concentrations in excrement and seabirds from other regions over the world. It is important to mention that studies on mercury presence in fecal matter

are uncommon. Even if mercury concentrations in seabirds' excrement from *Arzew* gulf are lower than mean mercury presence in penguins dejections from Antarctic,

our results are preoccupant because of economic and demographic context of the region.

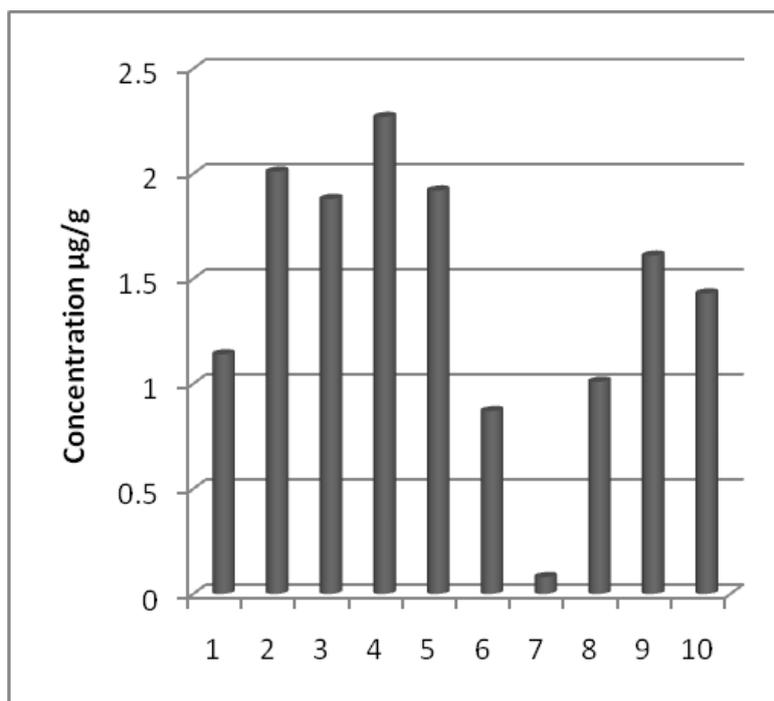


Figure 3. (Hg) concentration in seabirds' dejections

Table 3. Mercury concentration in seabirds excrements

Mercury presence	Region	Concentration	References
Penguins excrements	Antartic Peninsula (O'Higgins)	$7.55 \pm 1.28$ ( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ )	[21]
Penguins excrements	Antartic Peninsula (Videla)	$0.75 \pm 0.84$ ( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ )	[21]
King penguins excrements	Antartic (Zhongshan station)	$200 < \text{Hg} < 400$ ( $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ )	[15]
Adelie penguins excrements	Antartic (Zhongshan station)	$100 < \text{Hg} < 200$ ( $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ )	[15]
Arctic gulls excrements	Arctic	$\text{Hg} < 100$ ( $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ )	[15]
Mediterranean gull larus chicks	Greece	$229 < \text{Hg} < 2845$ ( $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ )	[9]
Seabirds' excrements	Arzew gulf (Algeria)	$0.08 < \text{Hg} < 2.27$ ( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ )	This study

As shown above, contamination of excrements is due to Hg bioaccumulation in seabirds and transfer via chain food. This contamination let us understand that sea products are contaminated too by mercury. The *Arzew* gulf is containing two big towns (*Oran* and *Mostaganem*) which have a population around 2 500 000 habitants (ANOS; Algerian National Office of Statics). A Fish consumption ratio in this region exceeds 10 kg/habitant/year (ANOS). The given data show that human health may directly and seriously be affected by this kind of contamination via chain food. It's important to note that no studies on fish contamination in this region have been done. It's well known that fisheries production of *Arzew* gulf is not consummated only by costal population but also distributed to other towns and even exported this fact may have local and international impact.

Our study on seabirds' dejection contamination by mercury is unique in the South West part of the Mediterranean basin and contributes significantly to the enrichment of the international data base on this kind of contamination. Comparison to other contamination levels around the world can give an overview of the results found elsewhere even if it is not the same bird species

used but let's say that the high contamination level found in *Arzew* gulf is alarmist.

## 4. Conclusion

Results reported in this study constitute the first mercury contamination bio-monitoring using seabirds' dejections. Important contamination levels founded which have food web and inhalation as origins are alarmist and may affect both human health and marine ecosystems via chain food. Presence of mercury in the coastal environment is due to anthropogenic activities. Urgent measures must be taken in order to prevent human health. Further studies are in perspective to evaluate development mercury pollution aspects.

## References

- [1] Boucheseiche, C., Cremille E., Pelte T. & Pojer K, Bassin Rhône-Méditerranée-Corse. Guide technique n7, Pollution toxique et l'ecotoxicologie: notion de base. Lyon, Agence de l'Eau Rhône-Méditerranée-Corse, 2002, 83 pp.

- [2] Satpathy, K.K., Natesan, U., Sarguru, S., Mohanty, A.K., Prasad, M.V.R., Sarkar, S.K., "Seasonal variations in mercury concentrations in the coastal waters of Kalpakkam, southeast coast of India," *Curr. Sci*, 95.2008.
- [3] Kannan, K., Smith, R.G., Lee, R.F., Windom, H.L., Heitmuller, P.T., Macauley, J.M., Summers, J.K., "Distribution of Total Mercury and Methyl Mercury in Water, Sediment, and Fish from South Florida Estuaries," *Arch. Environ. Contam. Toxicol*, 34.109-118. 1998.
- [4] Benamar, A., Bouderbala, A. & Boutiba, Z., "Evaluation de la concentration en cadmium d'un poisson pélagique commun, *Sardinella aurita*, dans la baie d'Oran ," *J. Sci. Hal. Aquat*, 1.16-20.2010.
- [5] Nabawi, A., Heinzow, B., Kruse, H., "As, Cd, Cu, Pb, Hg, and Zn in fish from Alexandria Region, Egypt," *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 39.889-897.1987.
- [6] Tulonen, T., Pihlstrom, M., Arvola, L., Rask, M., "Concentrations of heavy metals in food web components of small, boreal lakes," *Boreal Environ. Res*, 11.185-194.2006.
- [7] Shah, S.L., Altindag, A., "Effects of heavy metal accumulation on the 96-h LC50 values in Tench Tinca," *Turk J vet Anim Sci*. 29.139-144.2003.
- [8] Amirah, M.N., A.S. Afiza, W.I.W. Faizal, M.H. Nurliyana and S.Laili, "Human Health Risk Assessment of Metal Contamination through Consumption of Fish." *Journal of Environment Pollution and Human Health* 1, no. 1 (2013): 1-5.
- [9] Vassilis, G., Peter, H.Becker., Vasilios, L., "Low mercury contamination in Mediterranean gull *Larus melanocephalus* chicks in Greece," *Chemistry and Ecology*.
- [10] Bryan, G.W., "Bioaccumulation of marine pollutants," *Philos. Trans. R. Soc. London B Biol. Sci*, 286.483-505.1979.
- [11] Lindqvist, O., "Mercury in the Swedish environment, recent research on causes, consequences and corrective methods," *Water Air Soil Pollut*, 55.1-261.191.
- [12] Rocque, D.A., Winker, K., "Biomonitoring of contaminants in birds from two trophic levels in the north Pacific," *Environ. Toxicol. Chem*, 23 (3).759-766.2004.
- [13] Zahir, F., Rizvi, S. J., Khan, R. H., Haq, S. K., "Low dose mercury toxicity and human health," *Environmental toxicology and Pharmacology*, 20.351-360.2005.
- [14] Cossa, D., "A review of the use of *Mytilus* spp. as quantitative indicators of cadmium and mercury contamination in coastal waters" *Oceanologica Acta*, 12(4).417-432.1989.
- [15] Yin, X., Xia, L., Sun, L., Luo, H., Wang, Y., "Animal excrement: A potential biomonitor of heavy metal contamination in the marine environment," *Science of the Total Environment*, 399.179-185.2008.
- [16] Varsha, G., Prakash B., "Heavy Metal Contamination in Ranthambore National Park: Feces as Bioindicators," *Universal Journal of Environmental Research and Technology*, 2(6).545-550.2012.
- [17] Khaniki, G.R.J., Inteaz, A., Nowroozi, E., Nabizadeh, R., "Mercury contamination in fish and public health aspects: A review" *Pakistan Journal of Nutrition*, 4(5). 276-281.2005.
- [18] Bouchentouf, S., Benaoula, S.A., Aïnad Tabet, D. and Ramdani, M., "Assessment of petroleum hydrocarbon concentrations in intertidal surface sediments of Arzew gulf (West of Algeria) ," *Journal of Chemical and Pharmaceutical Research*, 5 (4). 387-392. 2013.
- [19] Bouchentouf S, Aïnad Tabet D & Ramdani M, "Mercury pollution in beachrocks from the Arzew gulf (west of Algeria)," *Travaux de l'Institut Scientifique, Rabat*, 2013, n° 14, under press.
- [20] Cooper, J., Baccetti, N., Belda, E.J., Borg, J.J., Oro, D., Papaconstantinou, C., Sanchez, A., "Seabird mortality from longline fishing in the Mediterranean Sea and Macaronesian water: a review and a way forward" *SCI.MAR*, 67.(Suppl. 2).57-64.2003.
- [21] Celis, J., Jara, S., González-Acuña, D., Barra, R., Espejo, W., "A preliminary study of trace metals and porphyrins in excreta of Gentoo penguins (*Pygoscelis papua*) at two locations of the Antarctic Peninsula," *Arch Med Vet*, 44.311-316.2012.

## Chapitre 5

# Dosage des hydrocarbures totaux et discussion

A fin d'évaluer la concentration des hydrocarbures totaux dans les sédiments de la zone intertidal, entre *Mostaganem* et *Marst El Hadjajd* (figure 3.11 ), nous avons opté pour une méthode d'analyse reconnue et adopter par la commission océanographique intergouvernementale sous l'égide de l'UNESCO. Le choix de la méthode d'analyse en utilisant la spectrophotométrie fluorescente n'était pas anodin, il est basé sur une approche méthodologique déjà utilisée dans des travaux précédents dans le même cadre et permetre ainsi la comparaison avec les résultats obtenus.

Les types de pétrole qui peuvent aboutir dans le milieu marin varient sensiblement ; ils vont du pétrole brut à différents distillats tels que le fuel lourd, l'essence ou les retombées atmosphériques. Tous ces "types" de pétrole ont quelque chose en commun, ils contiennent des composants qui sont dissous dans l'eau de mer et des composants qui sont dégradés par des bactéries et par le rayonnement ultraviolet. il est donc inutile d'essayer de rechercher le "pétrole" en tant que tel, parce qu'il n'existe plus sous sa forme initiale quand il a atteint la mer. C'est pourquoi la méthode de la fluorescence-UV peut être utilisée dans ce cas comme moyen de détecter les "points chauds".

### 5.1 Principe général de la méthode

Après le prélèvement du sédiment à l'aide d'un carottier, les hydrocarbures pétroliers sont isolés des échantillons de sédiment par saponification avec de la potasse alcoolique pendant une heure et demie suivie d'une extraction à l'aide de pentane (dans le cas ou les analyses sont faites immédiatement après échantillonnage). Un sous-échantillon est utilisé pour la détermination du poids sec. Dans les échantillons fortement pollués, la quantité "totale" d'hydrocarbures pétroliers peut être évaluée par la méthode du filtrage

par fluorescence-UV. Un pétrole aussi semblable que possible au polluant du sédiment est utilisé comme norme externe. Certains hydrocarbures aromatiques non biogènes (par exemple, les naphthalènes, les phénanthrènes et les dibenzothiophènes), qui sont les aromatiques dominant dans les échantillons pollués par des hydrocarbures pétroliers, sont analysés quantitativement à l'aide d'une colonne capillaire remplie de silice fondue [118].

### 5.1.1 Réactifs

Tous les réactifs utilisés doivent être de la meilleure qualité possible. Si les résultats des essais à blanc sont trop élevés, il faut redistiller les solvants utilisés pour améliorer leur qualité au maximum.

#### *Substances Chimiques :*

- Eau distillée
- Méthanol
- Potasse caustique (KOH)
- Pierres réfractaires
- Pentane
- Hexane
- Azote
- Acide chromique contenant 4 g de bichromate de potassium dans un litre d'acide sulfurique concentré.
- Gel de silice (Kieselgel 60) dimension granulométrique 0.063-0.125 mm (maille ASTM 120-230)
- Oxyde d'aluminium, activité.

#### *Normes internes :*

- Diphényle- $d_{10}$
- anthracene- $d_{10}$
- pyrène- $d_{10}$
- Un mélange contenant approximativement 0.5 $\mu$ kg de Diphényle- $d_{10}$ , anthracene- $d_{10}$  et pyrène- $d_{10}$  par ml dissous dans l'hexane. Le mélange peut être préparé comme suit : transvaser 100 mg de Diphényle- $d_{10}$ , anthracene- $d_{10}$  et pyrène- $d_{10}$  dans une fiole jaugée et diluer jusqu'à 100 ml avec de l'hexane ; solution A.  
Prendre 1 ml de la solution A et diluer jusqu'à 100 ml avec de l'hexane. La solution obtenue (solution B) contient approximativement 10  $\mu$ g de chacune des normes par ml.  
Prendre 5 ml de la solution B et diluer jusqu'à 100 ml avec de l'hexane. La solution obtenue (solution C) contient approximativement 0.5  $\mu$ g/ml de chacune des normes

deutériques. La pesée doit se faire au 0.0001 g près et être notée pour que le titre de la solution puisse être calculé exactement.

### ***Appareils Et Matériel :***

Un aperçu sur une partie du matériel utilisé est donné ci-après, l'autre partie sera citée au fur et à mesure.

- Boîtes isolantes en plastique
- Congélateur (-18 à -20°C),
- Feuille d'aluminium propre pour envelopper les échantillons de sédiments.
- Bocaux en verre propres pour les échantillons de sédiments.
- Etiquettes ou marques pour l'identification des échantillons de sédiments.
- Flacons de verre de 250 ml
- Une pince pour le capsulage des fioles
- Spectrophotomètre par fluorescence-UV.

## **5.2 Procédure d'analyse.**

### **5.2.1 Préparation des échantillons.**

On pèse un ballon à fond rond, propre et sec, sans le bouchon à l'émeri et on note le poids. On pèse dans ce ballon approximativement 150 g au 0.1 g près de sédiments en partie dégelés, on note le poids exact et calculer le poids humide.

### **5.2.2 Détermination du poids sec.**

Une bouteille propre, sans son bouchon à l'émeri, est placée dans le séchoir ou dans le four (100°C, 2 heures), à l'aide d'une pince propre. Il est important d'utiliser des pinces chaque fois qu'on touche le verre pour éviter de laisser des traces de doigts et des particules de poussière sur la bouteille. Le bouchon et la bouteille sont placés à refroidir dans un dessiccateur.

La bouteille vide et le bouchon sont ensuite soigneusement pesés sur une balance de précision. Le poids obtenu est le poids de la bouteille vide et du bouchon séchés On note le poids. On enlève le bouchon et On place 25 à 50 g de sédiments dans la bouteille et on rebouche.

On déterminer soigneusement le poids de la bouteille, du bouchon et du sédiment. Le poids obtenu est le poids humide du sédiment plus le poids de la bouteille et du bouchon [118].

Placer la bouteille dans le séchoir ou dans le four ( $100^{\circ}\text{C}$ ), enlever le bouchon et le placer également dans le four.

Après 24 heures, on remet le bouchon sur la bouteille, on retire la bouteille avec le bouchon du four et on place tous les deux à refroidir dans un dessiccateur. On pèse la bouteille bouchée et on note le poids. On Répète le cycle de séchage jusqu'à ce que la différence entre les pesées suivantes atteigne moins de 5% du poids total ; on note le poids humide et le poids sec et on calcule leur rapport [118].

### 5.2.3 Minéralisation de la matrice sédimentaire.

On Place 80 à 100 g de l'échantillon de sédiments humides dans un ballon à fond rond, on ajoute 100 mL de méthanol redistillé, 3 g de KOH et de pierres réfractaires. Ajouter 1 mL d'un mélange d'une solution titrée interne contenant, à raison de  $0.5 \mu\text{g}/\text{mL}$  de chaque substance, du biphényle, de l'anthracène et du pyrène deutériques dissous dans l'hexane. On Chauffe le mélange au reflux pendant une heure et demie [118].

### 5.2.4 Extraction des hydrocarbures pétroliers.

On refroidit l'extrait contenant du méthanol à la température de la pièce, on le transvase dans un entonnoir de séparation et on extrait deux fois avec 25 mL de pentane. On Sépare la phase méthanol de la phase pentane et on transfère celle-ci dans une fiole d'évaporation et on réduire le volume à 0.5 mL en utilisant un Rotavapor. On transvaser le volume réduit dans une fiole de verre en utilisant du pentane. On concentre cet extrait soigneusement à approximativement 0.2 mL en utilisant du gaz  $N_2$  sec avant purification sur une colonne remplie d'alumine [118].

*On sépare les alcanes et les aromatiques à l'aide de colonnes remplies d'alumine.*

### 5.2.5 Le dosage par fluorescence-UV.

Un échantillon de l'extrait dissous dans du ri-hexane doit être placé dans un récipient en verre de silice de 1 cm muni d'un couvercle. On mesure l'intensité de la fluorescence à 360 nm (excitation à 310 nm). Il faudrait, si possible, explorer les spectres d'excitation et de fluorescence pour chaque échantillon. Pour le mélange des substances fluorescentes (c'est-à-dire essentiellement benzènes de substitution, naphthalènes et composés aromatiques polynucléaires) présentes dans le pétrole brut et dans le fuel-oil résiduel l'excitation est la plus forte à 310 nm et la fluorescence la plus intense vers 360 nm [118].

#### ***Etalonnage***

L'intensité de la fluorescence de la solution d'hexane est comparée à la fluorescence d'une solution témoin. Le chrysène doit servir de substance de référence jusqu'à ce qu'on puisse utiliser une substance plus satisfaisante. La solution de chrysène devrait avoir presque la même intensité d'émission que l'extrait inconnu. Il faut effectuer les comparaisons à l'aide d'instruments identiques [118].

#### **Calcul de la concentration de l'échantillon initial**

La concentration des hydrocarbures dans l'extrait d'échantillon, en équivalents chrysène, s'obtient par la courbe d'étalonnage du chrysène et est corrigée en cas de fluorescence au cours des essais en blanc. La concentration de l'échantillon initial en équivalents chrysène est alors calculée selon la formule suivante :

$$A = \frac{B \times C}{D}$$

A = Concentration des hydrocarbures dans les échantillons initiaux en  $\mu\text{g/g}$

B = Concentration dans l'extrait d'échantillon en  $\mu\text{g/mL}$

C = Volume de l'extrait en mL

D = Poids de l'échantillon initial en grammes

Le résultat est la concentration en équivalents chrysène en  $\mu\text{g/gramme}$  [118].

#### **Résultats**

Le tableau suivant (5.1) donne les résultats d'analyse pour chaque station, des conversions nécessaires ont été faites afin d'obtenir les résultats en partie par million et permettre la comparaison.

Le tableau (5.1) montre les concentrations des hydrocarbures totaux dans les sédiments de surface de la zone intertidal entre *Mostaganem* et *Marsat El Hadjaj* qui varient dans une large gamme entre 1773.5 ppm et 7091.4 ppm. La concentration la plus élevée (7091.4 ppm) se situe au environ de la plate forme pétrochimique d'Arzew. La concentration la plus basse est observée au niveau de la quatrième station d'échantillonnage (1773.5 ppm), on peut considérer comme un niveau de fond pour cette étude.

La concentration des hydrocarbures totaux dans les sédiments (3.11 a été influencée par la distance entre les points d'échantillonnage et les sources de pollution, le taux de rejet, le transport fluvial et les facteurs dynamiques hydroélectriques tels que le courant, les vagues, les marées et le vent.

La distribution de texture des sédiments de surface révèle la prédominance de sable le long du golfe d'Arzew 3.3. Les différences dans les paramètres de texture indiquent qu'ils sont principalement fonction de la dynamique. Le contenu de boue élevé est dû au débit

TABLE 5.1 – Concentration des hydrocarbures totaux par station d'échantillonnage en ppm

Station	1	2	3	4	5	6	7	8
Concentration (ppm)	7091.4	6867.8	6449.7	1773.5	5338.6	6532.9	6386.4	6791.7

TABLE 5.2 – Comparaison de la concentration des hydrocarbures totaux dans les sédiments de la présente étude avec les estuaires et les régions côtières de sites sélectionnés à travers le monde

Emplacement	Concentration (ppm)	Référence
Mer d'Arabie le long de la côte indienne	0.6 - 5.8	[119]
Shetland Island, Royaume-Uni	7 - 8816	[119]
Détroit de Johor, en Malaisie	0.7 - 36.7	[119]
Golfe Persique	5.4 - 92.0	[119]
Côte des EAU	51,000	[119]
Estuaire de Changjiang, Chine	2.2 - 11.82	[119]
Bassin du fleuve Fraser, Canada	1.6 - 20.6	[119]
Côte Tamilnadu, Inde	1.48 - 4.23	[119]
Côte Bassein-Mumbai, Inde	7.0 - 38.2	[119]
Lagune de Bizerte, Tunisie	0.05 - 19.5	[119]
Jiaozhou Bay, Chine	0.54 - 8.12	[119]
Golfe de Fos, France	7.8 - 180	[119]
Abu Dhabi, EAU	6.14 - 62.7	[119]
Le golf d'Arzew, Algérie	1773.5 - 7091.4	La présente étude

fluvial et un meilleur mélange de solution saline et eau douce qui facilite une floculation plus rapide et la décantation des particules en suspension.

La grande distribution de sable indique un régime d'énergie relativement élevée qui empêche la sédimentation des particules à grains fins. Les sédiments contenant de fines particules ont tendance à être de bons accumulateurs de polluants organiques vraisemblablement en raison de leur plus grande surface efficace. Les minéraux argileux sont très accumulateur de polluants tels que les métaux lourds, HAP, etc.

L'interprétation des données révèle que la variation de concentrations d'hydrocarbures de pétrole dans le golfe d'Arzew est relativement plus élevée que la concentration d'hydrocarbures pétroliers dans les sédiments de surface dans le reste du monde, mais inférieur à celle des côtes des Emirats Arabes Unis (tableau 5.2). La forte concentration d'hydrocarbures de pétrole sur les côtes d'UAE peut être due à la présence intense des raffineries, industries chimiques et également le trafic pétrolier intense le long des routes de navigation dans la mer d'Oman. Beaucoup de déversements accidentels d'hydrocarbures ont été signalés ces dernières années.

Par conséquent, les concentrations d'hydrocarbures pétroliers élevés dans le golfe d'Arzew peuvent être principalement issues des industries chimiques et pétrochimiques dans la région d'étude. Également d'autres sources peuvent être source de pollution ; comme

les eaux municipales usées, les rejets industriels non traités des raffineries de pétrole, le ruissellement urbain, déversement fluviaux, le dégazage des navires et aussi le fuel des bateaux de pêche opérant dans la zone d'étude.

Les conditions climatiques et dynamiques de la région étudiée sont un facteur important dans la distribution de la concentration des hydrocarbures dans les sédiments de surfaces et leur dispersion.

### **5.2.6 Conclusion.**

L'étude menée le long du golf d'Arzew nous révèle une importante pollution des sédiments de surface qui n'ont comme origine directe que l'activité anthropogénique intense le long de la côte, ainsi que les apports fluviaux et les rejets d'eaux usées urbains des villes côtières. Des mesures urgentes doivent être prises afin d'y remédier à ce niveau de contamination élevé qui aura de fortes conséquences sur la vie aquatique et benthique de la côte oranaise. La santé humaine peut être affectée par cette pollution et ceci à travers la chaîne alimentaire. Le tourisme côtier est aussi l'une des activités économiques les plus sensibles à ce genre de pollution.

# Abundance of Plastic Debris in Intertidal Surface Sediments from Arzew Gulf (Western Algeria)

BOUCHENOUF Salim\*, AÏNAD Tabet Driss

Laboratory of Macromolecular Physical and Organic Chemistry, Djilali Liabes University of Sidi-Bel-Abbes, BP. 89, Algeria

\*Corresponding author: [bouchentouf.salim@yahoo.fr](mailto:bouchentouf.salim@yahoo.fr)

Received October 23, 2013; Revised November 11, 2013; Accepted November 13, 2013

**Abstract** The accumulation of large and small plastic debris is a problem throughout the world's seas and coastlines. Arzew gulf is an important southern West Mediterranean coast receiving discharges from many sources. Abundance and sizes of plastic debris in ten stations from intertidal sediments have been reported in this study. The results of the present study shows high plastic fragments accumulation in sediments up to 13.9 % and mostly debris were in size between 0.5 cm and 01 cm. The abundance of plastic debris could be associated with coastal urban centers and their anthropogenic activities (waste rejection). The high presence found can be explained too by the transport of plastic debris via the surface water circulation. This first quantitative and physical study contributes to the enrichment of data on plastic debris pollution and underscores further researches on ecological aspects of this pollution.

**Keywords:** plastic debris, coastal pollution, intertidal sediments, Arzew gulf, beach pollution, marine environment

**Cite This Article:** BOUCHENOUF Salim, and AÏNAD Tabet Driss, "Abundance of Plastic Debris in Intertidal Surface Sediments from Arzew Gulf (Western Algeria)." *American Journal of Marine Science* 1, no. 1 (2013): 28-32. doi: 10.12691/marine-1-1-5.

## 1. Introduction

Anthropogenic debris is accumulating in marine ecosystems throughout the world. It is found at the sea surface, on sandy beaches, and in the deep sea. Between 60 and 80% of marine anthropogenic debris is composed of plastic items. The small size fraction of plastic debris is generated by gradual fragmentation of larger objects, mainly by the action of intense solar radiation. There is also a considerable contribution of small plastic debris from primary sources, such as industrial pellets and tiny plastic pieces used in cosmetics. Small plastic debris can be ingested by invertebrates, such as worms, barnacles and mussels, as well as large vertebrates, such as fishes, birds and mammals. Plastic debris also represents known sources of persistent organic pollutants (POPs) that can be potentially transported and bioaccumulated in marine

organisms. Also, plastic fragments on sandy beaches cause changes in the permeability and heat transfer between sediment grains, which could affect beach organisms. Plastic debris can be transported over long distances from the sites of origin and it accumulates via ocean currents in oceanic gyres [1]. Plastic debris can have deleterious effects on marine organisms. Plastics release phthalates by exposure to sunlight and direct leaching, which may disrupt the endocrine system of mammals. The particles themselves can cause harm or death to seabirds and large marine fauna from ingestion or entanglement, and may affect lower trophic levels as well. They provide substrate for the transport of sessile organisms and are potent carriers of persistent organic pollutants due to their hydrophobic, lipophilic nature. Figure 1 shows interaction between marine organisms and plastic debris until affecting human health possibility via chain food [2].

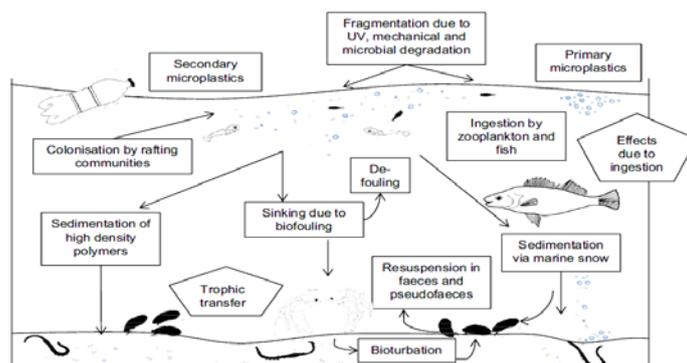


Figure 1. Potential pathways for the transport of plastics and its biological interactions [3]

**Table 1. Toxic compounds in or associated with plastics: their uses and effects [4]**

Toxic Compound	Use	Effect(s)	Plastic Type(s)	Concentration
Bisphenol A (BPA)	Plasticizer, can liner	Mimics estrogen	PVC, PC	43–483 mg/kg in PVC food wrappers
Phthalates	Plasticizer, artificial fragrances	Interferes with testosterone, sperm motility	PS, PVC	0.5–30.8 mg/kg in food wrappers
Persistent organic pollutants (POPs)	Pesticides, flame retardants, etc.	Possible enological and reproductive damage	All plastics	
Dioxins	Produced in manufacture of PVC, during waste incineration	Carcinogen, interferes with testosterone	All plastics	
Nonylphenol	Antistatic, antifog, surfactant (in detergents)	Mimics estrogen	PVC	10–3300 µg/g
Polyaromatic hydrocarbons (PAHs)	Produced when fossil fuels are burned	Developmental and reproductive toxicity	All plastics	
Polychlorinated biphenyls (PCBs)	Electronics manufacture	Interferes with thyroid function	All plastics	
Styrene monomer	Structure of polystyrene	Forms DNA adducts	PS	<0.001–0.071 mg/kg

Plastic debris can have deleterious effects on marine organisms. The toxic chemicals added to make plastics more flexible, known as plasticizers, can leach into the environment and into organism that ingest plastic. Other dangerous chemicals can concentrate on plastic surfaces increasing the toxicity of plastic (Table 1).

The longevity of plastics is a matter of some debate and estimates range from hundreds to thousands of years. It is considered that (with the exception of materials that have been incinerated) all the conventional plastic that has ever been introduced into the environment still remains to date unmineralized either as whole items or as fragments. However, since we have only been mass-producing conventional plastics for around 60 years, it is too early to say exactly how long these materials will persist. Despite the durability of these polymers, plastic items are fragmenting in the environment as a consequence of prolonged exposure to UV light and physical abrasion. This is particularly evident on shorelines where photo-degradation and abrasion through wave action make plastic items brittle, increasing their fragmentation [5].

Plastic debris is a matter of particular classification according to their size. The term ‘micro-plastics’ and ‘micro-litter’ has been defined differently by various researchers. Micro-litter was defined as the barely visible particles that pass through a 500 µm sieve but retained by a 67 µm sieve ( ~ 0.06–0.5 mm in diameter) while particles larger than this were called meso-litter. Others including a recent workshop on the topic defined the micro-particles as being in the size range <5 mm (recognizing 333 µm as a practical lower limit when neuston nets are used for sampling.) Particles of plastics that have dimensions ranging from a few µm to 500µm (5 mm) are commonly present in sea water. For clarity, this size range alone is referred to as ‘micro-plastics’ here; the larger particles such as virgin resin pellets are referred to as ‘meso-plastics’ [6].

The accumulation of both macro- and micro-plastics has consistently increased on shores and in sediments for the last four decades [5]. The widespread occurrence of

micro-plastics in various marine and freshwater habitats worldwide is at present well documented, and has mainly been investigated in sandy beaches and coastal/transitional sediments. Despite isolated regional surveys regarding mainly sandy beaches, estuarine and sub-tidal habitats, and marine sediments all over the world, data on the distribution and dispersion of micro-plastics in the Mediterranean are almost completely lacking. The only available study, reporting abundance values for micro-plastic particles floating in the water column, was recently carried out in the Tyrrhenian [7]. The need for more knowledge becomes necessary.

Arzew gulf is the most important North African industrial area [8], characterized by points of waste released from bigger Western Algerian towns as *Oran* and *Mostaganem*. The gulf is housing a long sandy beaches coveted by mass tourisms in summer period. In this study, intertidal surface sediment pollution by plastic debris has been inspected in order to illustrate contamination kind and drive further investigations.

## 2. Description of the Study Area

The Arzew gulf (Figure 2) is one of the major units of the continental Algerian West shelf. It is between the Arzew massif (Carbon cape, 0° 20'W) at the West and the Cheliff Delta at the East (Ivi cape, 0° 20'W), which gives a longitudinal development on about 50 km. Two rivers of very unequal importance feed the gulf, the middle Cheliff at East and the minor Macta at the West. Figure 3 shows, also, the sedimentary map of the concerned area, which is characterized by the following aspects:

- The calcareous sediments clearly presented by calcareous-clay vases, cover a large area of the gulf.
- Sludge siliceous-clay at continental sides, lining the gulf with a large mudflat.
- An alternance with terrigenous sand and sediment mixed or purely organogenic on the coastal fringe from Carbon cape to *Mostaganem*.

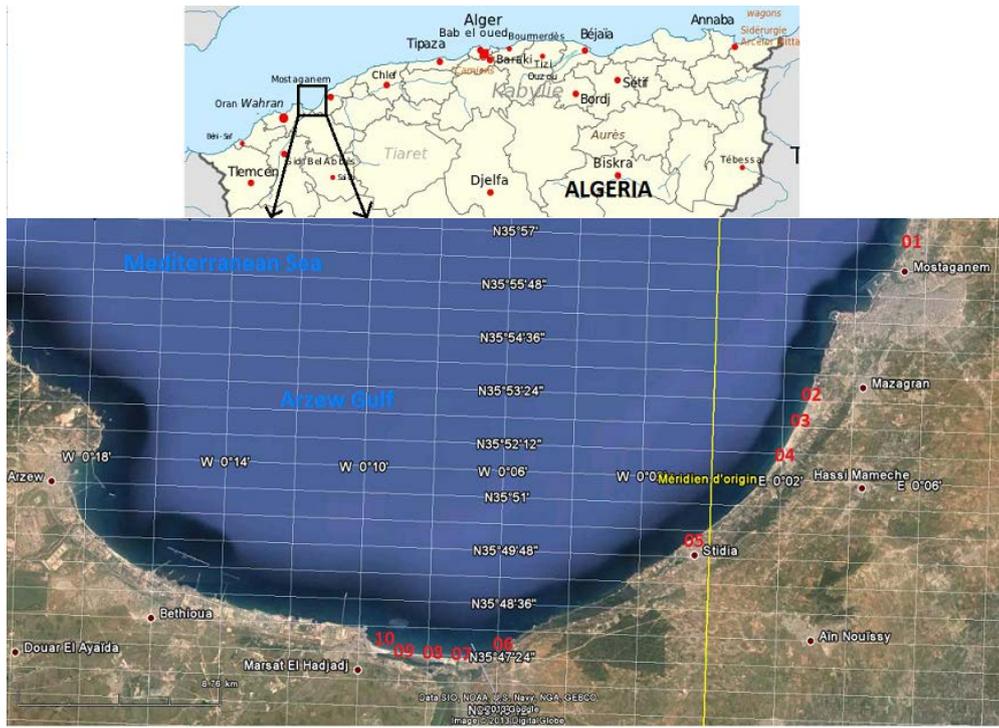


Figure 2. Geographic emplacement of Arzew gulf and sampling stations

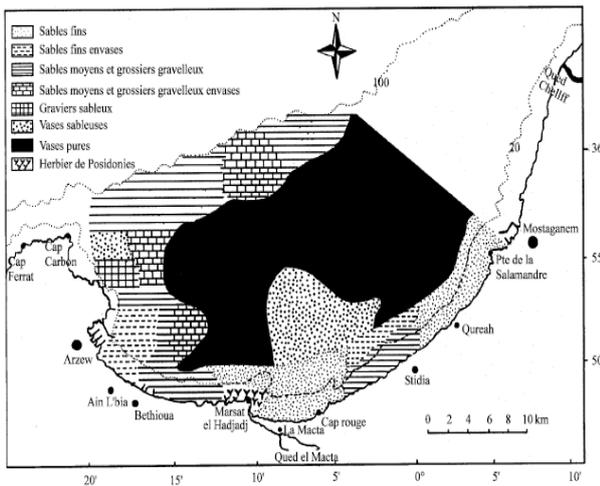


Figure 3. Sediments distribution in the Arzew gulf [8]

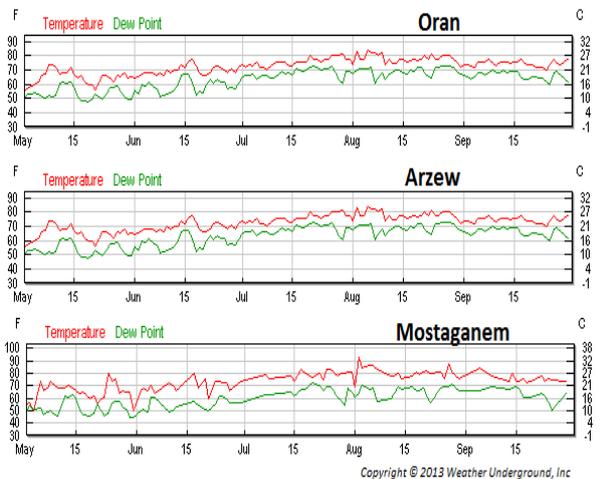


Figure 4. Temperature variations between 01 May and 30 September 2013

The intertidal studied zone extends between *Mostaganem* and *Marsat El Hadjad* towns on about 30 km (Figure 2). Many points of discharge of urban and industrial effluents are found along the studied coast. *Arzew* gulf is the spot rejection of the *Cheliff* wadi. The river is 795 km long and carries wastewater from many towns. This part of Mediterranean Sea is characterized by a consequent marine traffic and important fishing activities. Several works demonstrate a high richness of the fisheries resources and benthic communities [9].

### 2.1. Climate

The area has a Mediterranean climate with semi-arid characteristics. The rainfall regime is mainly governed by mid-latitude disturbances and Mediterranean cyclones. Oran receives 370 mm of rainfall per year. Characteristic of the Algerian climate is the extreme irregularity of rainfall.

The general circulation along the North African coast is created by offsetting entry of Atlantic water through the Strait of Gibraltar. This results in an eastward current plated on the coast by the Coriolis drift. In detail, the presence of the *Arzew* gulf induces the formation of a cons-westward coastal current and an upwelling phenomenon in the western part of the gulf [9].

In the Mediterranean Sea, evaporation exceeds precipitation and river runoff so that Atlantic water flows in at the surface through the Strait of Gibraltar. The circulation of this water is generally anticyclonic in the western Alboran Sea, but in the eastern part of the sea, it either follows the African coast or, in most cases, flows south-eastward as a jet from Cape Gata in the south-east of Spain (near Almeria) to the western part of Algeria (near Oran). Other situations, with a more diffuse Almeria-Oran jet, directed southward or eastward, are less frequent. The reasons why the Atlantic water follows one circuit rather than another is now better understood but the possible relationships between these circuits and the

characteristics of the Atlantic flow east of ~ 0°, the Algerian current per se, are still not elucidated. In any case, it is confirmed from a statistical analysis of the infrared imagery that the Algerian current generally flows eastward as a coastal vein from ~ 0° [10].

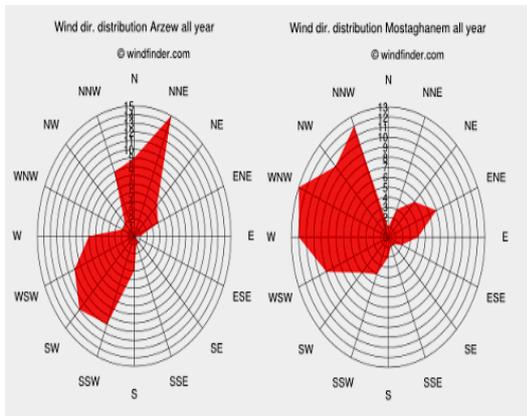


Figure 5. Arzew and Mostaganem wind distribution during 2013 year (Prevision for October, November and December are included)

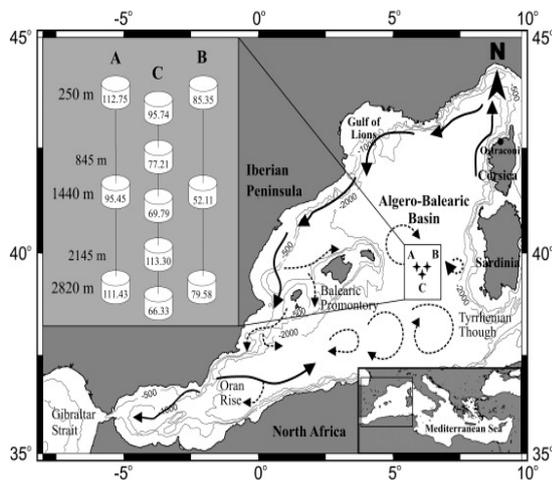


Figure 6. Circulation of surface water in the West Mediterranean Sea [11]

### 3. Sampling Method

During summer season, between first of May and thirty September 2013, surface sediments samples at ten stations were collected monthly in the intertidal areas of the Arzew gulf. Summer sampling period was chosen according to important temperature elevation (Figure 4) and increasing beaches frequentation by holidaymakers. Sampling sites were selected based on their accessibility, human traffic and waste discharge. Using non-standardized metallic cube of 250 cm<sup>3</sup>, the cube was Shari'a along the sampling station with a depth of (0-10 cm) until it is filled with sediment surface.

Sediment samples were packed in polythene bags and transported to the laboratory.

For every station and sampling campaign, sediments were dried under sunlight. The whole volume of sediments contained in the cube (250 cm<sup>3</sup>) was sieved through a 0.5 mm mesh. Plastic items separation was based only on visual aspect and microscope use. Particles recognized as plastics debris were weighed, a ration mass was calculated according to initial dried sediments. At the end of the sampling campaigns, percentage average plastic debris has been calculated for each station.

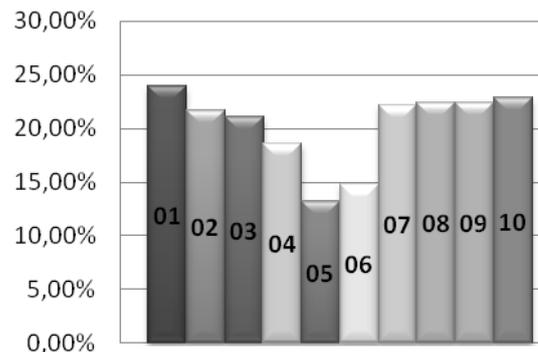


Figure 7. Plastic debris distribution in Azew gulf surface desiments.

### 4. Results and Discussion

Table 2. Percentage and range size of plastic debris in sediments

Station	01	02	03	04	05	06	07	08	09	10
Average plastic debris (%)	13.9	11.7	11.1	08.6	03.2	04.8	12.1	12.4	12.4	12.8
Range size particles (θ)	0.5 cm < θ < 01 cm			01 cm < θ < 03 cm			03 cm < θ			
	47.2 %			29.5 %			23.3 %			

Results show that particles larger than 0.5 cm identified as plastics are defined as macro-plastics debris; some were clearly recognized as bottles fragments. Table 2 shows average plastic debris percentage from intertidal surface sediments. The proportions vary from 08.6 % to 13.9 %. Highest percentages are found in station 01, 08, 09 and 10 near Mostaganem and Marsat El Hadjadj towns; this latter is the outfall of minor Macta river. Plastics presence in sediments may have as origin; - waste towns rejections, - rivers contributions and rubbish left by holidaymakers. Industrials effluents and waste releases are not suspected as sources of plastic debris, because most of companies in the industrial Arzew platform are refining petroleum and producing natural gas, with typical waste. Plastics represent 10.5 % of municipal solid waste of Mostaganem city [12].

Majority of plastic debris are in size between 0.5 cm and 01 cm, this means that plastic particles are severely exposed to degradation under climatic conditions and waves hydrodynamic forces. Table 3 presents plastics among benthic marine litter per number of items in some Mediterranean regions. In our study, plastics average presence in intertidal surface sediments is about 10.3% (masse rate).

Table 3. Plastics among benthic marine litter (per number of items)

Region	Plastic (%)	reference
Greece, 59 sites	55.5	[5]
Greece, Patras gulf	79-83	[5]
W & S Greece	55.9	[5]
Gulf of Lion	70.5	[5]
East Corsica	45.8	[5]
Adriatic Sea	69.5	[5]
Sicily/Tunisia channel	75	[5]
Oriental basin	37	[5]

Sea water circulation in the Mediterranean basin (Figure 6) can allow regional and even global dispersion of plastic debris pollution. The gulf of Arzew is less than 300 nautical miles far from the Strait of Gibraltar and the Atlantic Ocean. Wind distribution as shown in Figure 7 which is closely with the movement of surface water may have influence on dispersion of plastic debris in Arzew gulf. Contamination of the area increase with distances from sources pollution, because most plastics move more easily than do more dense materials such as glass or metal, and because they last longer than other low-density materials such as paper.

Even if the comparison doesn't concern the same aspect and method, it's clearly observable that if 10.3 % of sediments composition is plastic this means that sediments are contaminated seriously.

## 5. Conclusion

The result given in this paper reports the first quantitative and physical study of plastic debris pollution in intertidal surface sediments from Arzew gulfs. High sediments contaminations, which have mainly origin humane activities, can constitute serious danger for marine ecosystem, human health and even tourism economy development in this part of Algeria. Further studies expecting the final aspects of this pollution kind are in perspectives.

## Acknowledgment

Authors would like to greatly thank the anonymous reviewers for their constructive comments. Their thanks go also to Doctor Amina Angelika BOUCHENTOUF for her English support.

## References

- [1] Hidalgo-Ruz, V., Thiel, M., "Distribution and abundance of small plastic debris on beaches in the SE Pacific (Chile): A study supported by a citizen science project," *Marine Environmental Research*, 87-88.12-18. 2013.
- [2] Morét-Ferguson, D., Lavender Law, K., Proskurowski, G., Murphy, E.K., Peacock E.E. and Reddy, C.M., "The size, mass, and composition of plastic debris in the western North Atlantic Ocean," *Marine Pollution Bulletin*, 60. 1873-1878. 2010.
- [3] Wright, S.L., Thompson, R.C. and Galloway, T.S., "The physical impacts of microplastics on marine organisms," *Environmental Pollution*, 178. 483-492. 2013.
- [4] Brander, S. M., Fontana, R. E., Mata, T. M., Gravem, S. A., Annaliese, Hettinger J. R., Amberi B., Szoboszlai, C. A., Keiper M., Marrero E, "The Ecotoxicology of Plastic Marine Debris," *The American Biology Teacher*, 73 (8). 474-478. 2011.
- [5] Barnes, D. K. A., Galgani, F., Thompson, R.C., Barlaz M., "Accumulation and fragmentation of plastic debris in global environments," *Phil. Trans. R. Soc. B*, 364. 1985-1998. 2009.
- [6] Andrady, A. L., "Microplastics in the marine environment," *Marine Pollution Bulletin*, 62. 1596-1605. 2011.
- [7] Vianello, A., Boldrin, A., Guerriero, P., Moschino, V., Rella, R., Sturaro, A., Da Ros, L., "Microplastic particles in sediments of Lagoon of Venice, Italy: First observations on occurrence, spatial patterns and identification," *Estuarine Coastal and Shelf Science*, 130. 54-61. 2013.
- [8] Amar, Y., Kandouci, A., Lebid, A.S., Djahed, B., Zahzeh, T. and Anani M, "Description of the Macrobenthic Population in the Gulf of Arzew in Northwestern Algeria," *Pakistan Journal of Biological Sciences*, 10. 2676-2681. 2007.
- [9] Bouchentouf, S., Benaoula, S.A., Aïnad Tabet, D. and Ramdani, M., "Assessment of petroleum hydrocarbon concentrations in intertidal surface sediments of Arzew gulf (West of Algeria)," *Journal of Chemical and Pharmaceutical Research*, 5 (4). 387-392. 2013.
- [10] Obaton, D., Millot, C., Chabert D'Hières, C., Taupier-Letage, I., "The Algerian current: comparisons between in situ and laboratory data sets," *Deep-Sea Research*, I. 47. 2159-2190. 2000.
- [11] Zúñiga, D., Calafat, A., Heussner, S., Miserocchi, S., Sanchez-Vidal, A., Garcia-Orellana, J., Canals, M., Sánchez-Cabeza, J.A., Carbonne J., Delsaut N. and Saragoni, G., "Compositional and temporal evolution of particle fluxes in the open Algero-Balearic basin (Western Mediterranean)," *Journal of Marine Systems*, 70.1-2.196-214.2008.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jmarsys.2007>.
- [12] Guermoud, N., Ouadjnia, F., Abdelmalek, F., Taleb, F. and Addou, A., "Municipal solid waste in Mostaganem city (Western Algeria)," *Waste Management*, 29. 896-902. 2009.

# Conclusion

Étant donné que l'Algérie fut parmi les plus grands producteurs mondiaux de mercure pendant des décennies et l'un des pays pétroliers les plus importants, avec des industries de raffinage, gazières et chimiques, sources de pollution mercurielle et pétrolière de toute nature, ces deux dernières formes de contamination de l'environnement sont très peu exploitées par la communauté scientifique. Le devenir du mercure pollueur et des hydrocarbures pétroliers provenant de différentes sources dans les différents compartiments de l'environnement reste inconnu. L'étude que nous avons menée le long du golfe d'Arzew (aucune étude concernant cette forme de pollution n'a jamais été faite concernant les beachrocks ou la bio-surveillance par la matière fécale) sur une distance de plus de 25 km a permis d'aboutir aux résultats suivants :

- L'identification des " beachrocks " sur le littoral Algérien, malgré que ce type de grès se forme rarement sur les côtes Méditerranéennes, en raison de la spécificité géologique et climatique. Ce type d'identification pose de nombreuses questions aux spécialistes du domaine, concernant la géomorphologie et la sédimentologie du golfe d'Arzew. Une étude étendue le long des côtes Algérienne peut être menée en collaboration avec les spécialistes.
- La mise en évidence des mécanismes de pollution des sédiments côtiers par le mercure et les hydrocarbures pétroliers et l'identification des sources potentielles de pollution dans la zone d'Arzew avec les facteurs intervenant et contribuant à cette contamination.
- L'évaluation du degré de pollution des sédiments de surface dans le golfe d'Arzew à travers le dosage du mercure total et le calcul de l'indice de géo-accumulation ainsi que l'évaluation de la pollution par les hydrocarbures pétroliers, contribuent à l'enrichissement de la base de données régionale et mondiale de ces deux types de pollution. Les teneurs importantes en mercure sont inquiétantes par rapport aux normes internationales, ceci constitue une source de contamination direct pour la flore et la faune de la zone intertidale et peut aussi nuire à la santé des habitants de la région à travers la chaîne alimentaire.

- La démonstration de l'impact de l'acidification de l'eau de mer par les effluents et l'absorption du  $CO_2$  des Océans sur la rediffusion de certains éléments polluants tels que les métaux lourds à partir des sédiments.
- La présence et l'abondance de débris plastiques dans les sédiments de surface, ce qui mène à une autre forme de pollution plus aggravée par la dégradation des débris en contact avec les phénomènes naturelles.

Les résultats obtenus, constituent une base de départ importante pour les différents chercheurs, afin d'investir cette filière de pollution et étendre le spectre de recherche à différentes spécialité pour identifier les dangers et prévenir les risques pour la faune et la flore ainsi que la santé humaine.

Comme perspectives, on a l'intention de mener une étude similaire en dosant d'autres métaux lourds et caractériser les hydrocarbures qui existent dans les sédiments côtiers afin de mieux cerner les sources de pollution. Ainsi une étude d'impact de ce genre de pollution sur la faune et la flore de la région est envisageable. On pense aussi apporter certaines modifications à la formule qui sert à calculer l'indice de müller afin de donner plus de précision à ce dernier lorsqu'il s'agit de ce type de sédiments. La présence élevée d'hydrocarbure et de mercure dans les sédiments côtiers, n'excluent pas la méthylation de ce dernier pour donner une forme plus toxique et dangereuse, l'exploitation de cette dernière forme de pollution est fortement recommandée et envisageable.

Lors de la campagne d'échantillonnage et les différentes constatations visuelles dans le golfe d'Arzew, l'idée d'exploiter d'autres types de pollution reste ouverte.

# Bibliographie

- [1] Zero Mercury : Les résultats français de la campagne internationale sur les dangers du Mercure dans l'industrie,(2009).
- [2] INRS : Mercure et composés minéraux (1997). Fiche Toxicologique n°55.
- [3] INERIS : Mercure et ses dérivés. Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques (<http://www.ineris.fr> ; rubrique Etudes et Recherches (2005) / Fiches toxicologiques).
- [4] J.L. Vignes, G. André, et F.Kapala : Données industrielles, économiques, géographiques sur les principaux produits chimiques, métaux et matériaux - 7e édition : (1997)- 98. Société Française de Chimie.
- [5] R.J.M. Hudson, S.A. Gherini, C.J. Watras et D.B. Porcella : Modeling the biogeochemical cycle of mercury in lakes : The Mercury Cycling Model (MCM) and its application to the MTL Study lakes (1994). In Watras, C.J., et J.W. Huckabee (dir. de publ.).Mercury as a global pollutant : Toward integration and synthesis. Lewis Publishers, Boca Raton, FL, 473-523.
- [6] L.D. Hylander, M. Meili : 500 years of mercury production : global annual inventory by region until 2000 and associated emissions (2002),Science of the Total Environment.
- [7] L.D, Hylander : Water, Air and Soil Pollution 125 : 331-344, (2001). Cité in comm-3-ngo ; université d'Uppsala.
- [8] L.D.Hylander, E.C. Silva, L.J. Oliveira, S.A. Silva, E.K. Kuntze et D.X. Silva : Mercury levels in Alto Pantanal : A screening study. Ambio Vol. 23 No. 8, décembre 1994, Royal Swedish Academy of Sciences.
- [9] IAS : Report to Pacific Fishing Company, (rapport non publié),(1992).
- [10] S.E.Lindberg, D.Wallschlager, E.M.Prestbo, N.S.Bloom, J.Price et D.Reinhart : Methylated mercury species in municipal waste landfill gas sampled in Florida, USA, Atmospheric Environment, 35, (2001), 4011-4015.

- [11] ICON : Monitoring of Mercury Contamination from Gold Mining in the Tapajos and Madeira river basins, Brazilian Amazonas (2000), projet financé par la Commission européenne et le gouvernement du Brésil avec des contributions du R.-U., du Danemark, de l'Allemagne, du Brésil et du Canada, contrat B7-5041/I/93/15.
- [12] M.Ikarashi, K. Sasaki, M. Toyoda et Y. Saito : Annual daily intakes of Hg, PCB, and arsenic from fish and shellfish and comparative survey of their residue levels in fish by body weight, *Esei Shikenjo Hokoku*,(1996), 114 : 43-47.
- [13] I.Ilyin, A. Ryaboshapko, O. Afinogenova, T. Berg, et A.G. Hjellbrekke : Evaluation of transboundary transport of heavy metals in 1999. Trend analysis. EMEP Report 3/2001, Meteorological Synthesizing Centre - East, Moscou, Russie (2001). Cité par le CMS-E de l'EMEP (comm-4-igo).
- [14] Géochronique N<sup>o</sup> 93 de mars (2005).
- [15] C.Seigneur : Global source attribution for mercury deposition in the United States, *Environ. Sci. technol.*,vol. 38,(2004), p. 555-569.
- [16] J.J.Rytuba : Geogenic and mining sources of mercury to the environment, dans *Mercury : Sources, measurement, cycles and effects* (M.B. Parsons and J.B. Percival, Eds.), Mineral Association Can. Short Course, vol. 34,(2005), p. 21-41.
- [17] Mercure et environnement (1) Extrait de la revue ECOMINE, BRGM, Mai (2005).
- [18] Géochronique n<sup>o</sup> 79, septembre (2001).
- [19] UNEP : Etat du mercure dans les pays Méditerranéens, Réunion de points focaux du MED POL et des experts désignés par les gouvernements pour examiner les plans régionaux dans le cadre de la mise en oeuvre de l'article 15 du Protocole "tellurique", Larnaca (Chypre), 24-25 février (2011).
- [20] QSC-EPA : Mercury stewardship, mercury commodity market review, (2003).
- [21] Y. Roustan : Modélisation de la dispersion atmosphérique du mercure, du plomb et du cadmium a l'échelle européenne. Thèse de doctorat de l'Ecole Nationale des Ponts et Chaussées. Septembre (2005).
- [22] S.Bouchentouf : Suivi de la production du chlore et pollution mercurielle, mémoire de master, université Djillali Liabès de Sidi-Bel-Abbès, juillet (2010).Non publié.
- [23] Euro Chlor : Mercury process for making chlorine, (1998).
- [24] Commission européenne : Integrated Pollution Prevention and Control (IPPC) : Reference Document on Best Available Techniques in the Chlor-Alkali Manufacturing industry, (2001b).

- [25] M.F.Wolfe, S. Schwarzbach et R.A. Sulaiman : Effects of mercury on wildlife : A comprehensive review. *Environmental Toxicology and Chemistry* 17,(1998), 146-160.
- [26] W.Wossmann, M. Kohl, G. Gruning et P. Bucsky : Mercury intoxication presenting with hypertension and tachycardia. *Archives of Disease in Childhood* (1999); 80 : 556-7.
- [27] G. Wobeser, N.D. Nielsen et B. Schiefer : Mercury and mink II : Experimental methyl mercury intoxication. *Revue canadienne de médecine comparée* 40 :(1976), 34-45.
- [28] INERIS : Données technico-économiques sur les substances chimiques en France : MERCURE ET SES PRINCIPAUX COMPOSES,(2008),112 p. (<http://rsde.ineris.fr/>)
- [29] J.C. Lacaze :La pollution pétrolière en milieu marin ;de la toxicologie à l'écologie ; écologie appliquée et sciences de l'environnement 3, édition masson (1980).
- [30] U.S.Energy Information Administration, International Energy statistics, Independent statistics and analysis.
- [31] Institut français de la mer, comité de Toulon provence, Fiche documentaire IFM n<sup>o</sup> 3/12, Mars 2012.
- [32] Elf :Mieux comprendre l'environnement : les marées noires. Elf. Direction Recherche, Technologie, Environnement, Paris (1998) : 56 pp
- [33] PNUE Substances chimiques. Mediterranean Regional Report. Regionally based assessment of persistent toxic substances [Rapport régional pour la Méditerranée. Évaluation régionale des substances toxiques persistantes], (2002)p. 148.
- [34] Rapport de l'agence européenne pour l'environnement,Problèmes prioritaires pour l'environnement méditerranéen, n<sup>o</sup> 4/2006.
- [35] PNUE-WCMC. Mediterranean Interactive Map Services : Tanker spills [Services de cartographie interactive pour la Méditerranée : déversements d'hydrocarbures] :2004.
- [36] REMPEC. Records and statistics on oil spill alerts and accidents,2001.
- [37] PNUE/PAM/OMS. Identification des points chauds et zones sensibles de pollution prioritaire en Méditerranée. N<sup>o</sup> 124 de la série des rapports techniques du PAM, 1999, 86 p. 86.
- [38] R.C.Clark, W.D.Macleod :Impact, transports, mechanisms and observed concentration of petroleum in the marine environment.In : Effects of Petroleum On Arctic and

- subarctic Marine Environments organisms. nature and fate of petroleum (Malin D.C.), Academic Press, New York, 91-223, 1977.
- [39] Y. Dandonneau : effet biologique de la pollution des mers par les hydrocarbures, Océanographe biologiste à l'O. R. S. T. O. M., Extrait de la pêche maritime de juin 1967.
- [40] INERIS : Evaluation du danger toxicologique du fioul rejeté sur les côtes, Mars 2000.
- [41] IPIECA : Impact Biologique De La Pollution Par Les Hydrocarbures Sur La Peche, 1997.
- [42] N. Pirrone : Mercury Research in Europe : Towards the preparation of the New EU Air Quality Directive. Atmospheric Environment 35,(2001),2979-2986.
- [43] PSEA - <http://www.amap.no>
- [44] J.M.Pacyna, E.G. Pacyna : Assessment of emissions discharges of mercury reaching the Arctic environment. The Norwegian Institute for Air Research, NILU Report OR 7,Kjeller, Norvège, (2000).
- [45] J. M.Pacyna : Environmental and health impacts of selected hazardous air pollutants from utility boilers. Keynote paper. Hazardous Air Pollutants Workshop. The USA Clean Air Task Force, Washington, DC, 23 mars (1998).
- [46] S.R.Taylor : Abundance of chemical elements in the continental crust : A new table. Geochem. Acta. 28, 1273-1285, (1964).
- [47] M.Marvin-Dipasquale,J. Agee, C. McGowan, R. Oremland, M. Thomas, D. Krabbenhoft et C.C. Gilmour : Methyl-mercury Degradation Pathways : A Comparison among Three Mercury Impacted Ecosystems, Environmental Science and Technology (2000), 34, 4908-4916.
- [48] E.A. Bailey,J.E. Gray, M.E. Hines : Mercury transformations in soils near mercury mines in Alaska, Materials and Geoenvironment(2001), 48, 1, 212-218.
- [49] R.P. Mason, W.F. Fitzgerald : Sources, sinks and biochemical cycling of mercury in the ocean. In Baeyens, W.R. Ebinghaus et O. Valiliev (dir. de publ.) : Global and regional mercury cycles : Sources, fluxes and mass balances. NATO ASI Series, 2. Environment - Vol. 21.(1996), Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Pays-Bas.
- [50] R.P.Mason, W.F. Fitzgerald : Biogeochemical cycling of mercury in the marine environment. In Sigel, A. et H. Sigel. : Metal ions in biological systems. Marcel Dekker, Inc. 34,(1997), p. 53-111.

- [51] L. H. Windom, G. Cranmer : Lack of Observed Impacts of Gas Production of Bangkok Field, Thailand on Marine Biota. *Marine Pollution Bulletin*,(1998), Vol.36, N<sup>o</sup> 10, p. 799-807.
- [52] T.W. Clarkson, L. Friberg, J.B. Hursh et M. Nylander : The prediction of intake of mercury vapour from amalgams, (1988). In Clarkson, T.W., L. Friberg, G.F. Nordberg et P.R. Sager (dir. de publ.). *Biological monitoring of toxic metals*, New York, London, Plenum Press,. p. 247-264.
- [53] CMAI-Chemical Marketing Association, Inc. : Chlorine, world capacity tables : Chemical Marketing Association, Inc., 11601 Katy Frwy, Number 22, Houston, Tex., 48 p. cité par Sznoppek et Goonan (2000).
- [54] P. SÉGALEN :Détermination des rapports silice/alumine et silice/hydroxyde des sols, mémoire de l'institut scientifique de Madagascar, Série D - Tome VI - (1954).
- [55] M.F.Coolbaugh,M.S. Gustin et J.J. Rytuba : Annual emissions on mercury to the atmosphere from three natural source areas in Nevada and California, *Environmental Geology* 42 :(2002), 338-349.
- [56] PNUE (programme des nations unis pour l'environnement), substances chimiques, évaluation mondiale du mercure, (2002).
- [57] UNEP : Report of the Global Mercury Assessment, Working Group on the Work of its First Meeting, Genève, Suisse, 9-13 septembre (2002).
- [58] S.M.Ullrich, T.W.Tanton,S.A. Abdrashitova : Mercury in the Aquatic Environment : A Review of Factors affecting Methylation. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 31,(2001) 241-293.
- [59] J.Munthe, I. Wängberg, A. Iverfeldt, G. Petersen, R. Ebinghaus, S. Schmolke, E. Bahlmann, O. Lindquist, D. Strömberg, J. Sommar K. Gardfeldt, X. Feng, K. Larjava et V. Siemens : Mercury species over Europe (MOE). Relative importance of depositional methylmercury fluxes to various ecosystems. Rapport final pour la Commission européenne, Directeurat général XII. Septembre (2001).
- [60] R.P.Mason, W.F. Fitzgerald, M.M. Morel : The biogeochemical cycling of elemental mercury : Anthropogenic influences. *Geochimica. et Cosmochimica. Acta*, 58(15) :(1994), 31-3198. Cité par l'EPA des Etats-Unis, (1997).
- [61] C.H. Lamborg, W.F. Fitzgerald, J. O'Donnell et T. Torgersen : A non-steady-state compartmental model of global-scale mercury biogeochemistry with interhemispheric atmospheric gradients. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 66 (7),(2002), 1105-1118.

- [62] A.W.Rea, S.E. Lindberg et G.J. Keeler : Assessment of dry deposition and foliar leaching of mercury and selected trace elements based on washed foliar and surrogate surfaces. *Environmental Science and Technology* 34 :(2000), 2418-2425.
- [63] A.W. Rea, S.E. Lindberg et G.J. Keeler : Dry deposition and foliar leaching of mercury and selected trace elements in deciduous forest throughfall. *Atmospheric Environment* 35 :(2001) 3453-3462.
- [64] A.F.Vette, M.S. Landis et G.J. Keeler : Deposition and Emission of Gaseous Mercury to and from Lake Michigan During the Lake Michigan Mass Balance Study (July, 1994 - October, 1995), présenté à *Environmental Science and Technology* (2002).
- [65] M.S.Landis, A.F. Vette et G.J. Keeler : Atmospheric Deposition to Lake Michigan During the Lake Michigan Mass Balance Study, présenté à *Environmental Science and Technology* (2002).
- [66] Å. Iverfeldt : Occurrence and turnover of atmospheric mercury over the Nordic countries. *Water, Air and Soil Pollution* 56,(1991), 251-265.
- [67] T. Kjellstrom, P. Kennedy, S. Wallis, L. Stewart, L. Friberg, B. Lind, T. Wutherspoon et C. Mantell : Physical and mental development of children with prenatal exposure to mercury from fish. Stage 2 : Interviews and psychological tests at age 6. Report 3642,(1989) National Swedish Environmental Protection Board.
- [68] L.J.Kling, J.H.jr. Soares et W.A. Haltman : Effect of vitamin E and synthetic antioxidants on the survival rate of mercurypoisoned Japanese quail. *Poultry Science* (1987) ; 66 : 324-33.
- [69] H.L. Koh, S.O. Woo : Chinese proprietary medicine in Singapore : Regulatory Control of Toxic Heavy Metals and Undeclared Drugs. *Drug Safety : An International Journal of Medical Toxicology and Drug Experience*. (2000). Volume 23 : (5) : pages 351-62.
- [70] L.Kosta, A.R. Byrne et V. Zelenko : Correlation between selenium and mercury in man following exposure to inorganic mercury, *Nature*, 254 :(1975), 238-239.
- [71] IARC (International Agency for Research on Cancer) : IARC monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans. Vol 58. Beryllium, cadmium, mercury, and exposures in the glass manufacturing industry. Lyon, (1993).
- [72] J. Kumpulainen, R. Tahvonen : Report on the activities of the sub-network on trace elements status in food. FAO Report of the 1989 Consultation of the European Cooperative Research Network on trace elements, Lausanne, septembre (1989).

- [73] WHO/IPCS : Methylmercury. Environmental Health Criteria N<sup>o</sup> 101, World Health Organisation, International Programme on Chemical Safety (IPCS), Genève, Suisse, (1990).
- [74] NRC : Toxicological effects of methylmercury, Committee on the toxicological effects of methylmercury, Board on Environmental Studies and Toxicology, Commission of Life Sciences, National Research Council, National Academy Press, Washington DC,(2000).
- [75] P.Grandjean, P. Weihe, R.F. White, F. Deves, S. Araki, K. Yokoyama, K. Murata, N. Sorensen, R. Dahl et P.J. Jorgensen : Neurotoxicology and Teratology (1997), 20, 1.
- [76] M.Harada : Minamata disease : methylmercury poisoning in Japan caused by environmental pollution. CRC Critical Reviews in Toxicology (1995) ; 25 : 1-24.
- [77] O.Travnikov, et A. Ryaboshapko : Modelling of mercury hemispheric transport and depositions. EMEP/MSC-E Technical Report 6/2002, Meteorological Synthesizing Centre - East, Moscou, Russie. Cité par le CMS-E de l'EMEP (comm-4-igo).
- [78] J.T.Salonen, K. Seppanen, K. Nyysönen, H. Korpela, J. Kauhanen, M. Kantola, J. Tuomilehto, H. Esterbauer, F. Tatzber et R. Salonen : Intake of mercury from fish, lipid peroxidation, and the risk of myocardial infarction and coronary, cardiovascular, and any death in eastern Finnish men. Circulation (1995) ; 91 :645-55.
- [79] T.Rissanen, S. Voutilainen, K. Nyysönen, T.A. Lakka, J.T. Salonen : Fish-oilderived fatty acids, docosahexaenoic acid, and the risk of acute coronary events. Circulation (2000) ; 102 : 2677-2679.
- [80] B.Lawrence : The Mercury Marketplace : Sources, Demand, Price, and the Impacts of Environmental Regulation. Presentation at USEPA's Workshop on Mercury in Products, Processes, Waste, and the Environment. Baltimore, Maryland (USA), 22-23 mars (2000), Cité par les Etats-Unis d'Amérique (comm-24-gov).
- [81] M. Grosman, A. Picot A : Facteurs environnementaux impliquées dans la maladie d'Alzheimer. Le mercure dentaire, probable déterminant majeur. Médecine et longévité (2009), 1, 12-21.
- [82] J.G. Wiener, D.J. Spry : Toxicological significance of mercury in freshwater fish. In Environmental Contaminants in Wildlife : Interpreting Tissue Concentrations. Beyer, W.N., G.H. Heinz et A.W. Redman-Norwood (dir. de publ.), Special Publication of the

- Society of Environmental Toxicology and Chemistry, Lewis Publishers, Boca Raton, FL, USA,(1996), p. 297-339.
- [83] W. H. Schroeder, J. Munthe : Atmospheric Mercury - An Overview. *Atmospheric Environment* 32,(1998) 809-822
- [84] US EPA : Mercury study report to congress. US EPA, Dec. 1997. Téléchargé de l'adresse [http ://www.epa.gov/airprog/oar/mercury.html](http://www.epa.gov/airprog/oar/mercury.html),(1997).
- [85] Marlière : Appui à la réglementation et support à l'inspection des installations classées (DRA-32) Rapport d'opération " e " : Fiche de synthèse sur le mercure. Rapport INERIS,(2003), 28 p
- [86] Y. Amar, A. Kandouci, S. Lebid, B. Djahed, T. Zahzeh and M. Anani : Description of the Macrobenthic Population in the Gulf of Arzew in Northwestern Algeria. *Pakistan Journal of Biological Sciences*, 10 :(2007) 2676-2681.
- [87] H.Lacombe, P.Tchemia, Quelques traits généraux de l'hydrologie méditerranéenne, *Cah. Oceanogr.* XII (8) (1960) 528- 541.
- [88] L.Leclaire : Sedimentation holocène sur le versant méridional du bassin algéro-balears (Precontinent algérien), *Mém. Mus. Nat. Hist. Nat. série C*, XXVI. fascicule unique, 1972, 382 p.
- [89] I.M.Ovchinnikov : Circulation in the surface and intermediate layers of the Mediterranean, *Oceanology* 6 (1966) 48-59.
- [90] J.Caulet : Les sédiments organogènes du précontinent algérien, *Mtm. Mus. Nat. Hist. Nat.*, série C, XXV, fascicule unique ( 1972) 289 p.
- [91] M.Bakir : Etude de l'ostracofaune du plateau continental de l'oued ChCliff et du golfe d'Arzew (marge algérienne), relation microfaune-environnement, thèse de magistère, université d'Alger, USTHB, 1992,54 p.
- [92] T.Takeuchi, K. Eto : The Pathology of Minamata Disease. A Tragic Story of Water Pollution. Fukuoka : Kyushu University Press, (1999).
- [93] C.Millot : Circulation in the western Mediterranean Sea. *Journal of Marine Systems* 20,(1999) 423-442.
- [94] C.Millot :Somme features of the Algerian current. *J. Geophys. Res.*, 90, C4,(1985), 7169-7176.
- [95] C.Millot : Circulation in the western Mediterranean sea. *Oceanol. Acta.* 10 (2) :(1987), 143-149 pp.

- [96] M.Benzohra, C.Millot : Characteristics and circulation of the surface and intermediate water masses of Algeria. Deep Sea Research I, 42 (10) :(1995) 1803-1830.
- [97] 54 METAP : Etude de protection contre la pollution des ports et du littoral Algérien. Rapport final, Banque Européenne d'Investissement - Ministère du transport - Direction des ports ; Algérie :(1994) 170 p.
- [98] S. Grimes :Peuplements Benthiques Des Substrats Meubles De La Cote Algérienne :*Taxonomie, structure et statut écologique*,thèse de Doctorat d'état Es Sciences, Université d'Oran décembre (2010).
- [99] N.Ait Aneur : Anthropogenic carbon distribution in the Ross Sea (Antarctica), (2007), Antarctic Science.
- [100] A. Foucault, JF.Raoult :Dictionnaire de géologie, 7 eme édition, Dunos, Paris, (2010).
- [101] <http://www2.ulg.ac.be/geosed/sedim/sedimentologie.htm>\GEOCHIMIE
- [102] A. Guilcher : Le "beach-rock" ou grès de plage. In : Annales de Géographie. (1961), t. 70, n<sup>o</sup>378. pp. 113-125. doi : 10.3406/geo.1961.15487
- [103] <https://maps.google.com/>
- [104] C. Pomerol, Y. Lagabrielle, M.Renard : Eléments de Géologie, 13 eme édition, Dunod, Paris,2002 et 2005,Tirage corrigé (2006).
- [105] W. H. Schroeder, K.G. Anlauf, L.A. Barrie, J.Y. Lu, A. Steffen : Arctic springtime depletion of mercury. Nature 394,(1998), 331- 332.
- [106] K.C. Schiff, S.B.Weisberg : Iron as a reference elements for determining trace metal enrichment in Southern California coastal shelf sediments. Marine Env. Res., 48, 161-176, (1999).
- [107] R.E. Nelson : Carbonate and gypsum. In A.L. Page, R.H. Miller, and D.R. Keeney (eds.) Methods of soil analysis. Part 2.(1982) Chemical and microbiological properties. 2nd ed. Agronomy 9 :181-197.
- [108] J.D.Sahayam, N.Chandrasekar, S.K.Kumar, G.V.Rajamanickam : Distribution of arsenic and mercury in subtropical coastal beachrock, Gulf of Mannar, India". J. Earth Syst. Sci., Vol. 119 (1),(2010), pp. 129-135.
- [109] Agric. Handb. 436. U.S. Govt. Print. Office, Washington, DC.

- [110] ISO 16772 : Qualité des sols - Dosage du mercure dans les extraits de sol à l'eau régale par spectrométrie d'absorption atomique de vapeur froide ou par spectrométrie de fluorescence atomique de vapeur froide.
- [111] [http://iramis.cea.fr/sis2/Phocea/Vie\\_des\\_labos/Ast/ast\\_sstechnique.php?id\\_ast=348](http://iramis.cea.fr/sis2/Phocea/Vie_des_labos/Ast/ast_sstechnique.php?id_ast=348)
- [112] I.Taupier-Letage : Biodynamique du bassin algerien, estimation de la reponse biologique a certaines structures hydrodynamiques de moyenne Bchelle par teledetection (AVHRR et CZCS) et mesures in situ, doct. univ. Aix-Marseille-II, (1988).
- [113] Soil Survey Staff : Soil taxonomy : A basic system of soil classification for making and interpreting soil surveys. USDA-SCS.(1975).
- [114] C.Palma, A.Oliveira, A.Filali, M. Valença, N. Mhammdi : Geochemical characteristics of water and sediment in summer period (year 2009) of the Loukkos and Sebou estuaries (NW Morocco) : preliminary study, Bulletin de l'Institut Scientifique, Rabat, section Sciences de la Terre, (2012), n<sup>o</sup> 34, p. 69-77.
- [115] OSPAR Commission. CEMP Assessment Manual. Co-ordinated Environmental Monitoring Programme-Assessment manual for contaminants in sediments and biota, Monitoring and Assessment Series,39,(2008).
- [116] G.Müller G. . Die Schwermetallbelastung der sediment des Neckars und seiner Nebenflüsse : eine Bestandsaufnahme. Chemical Zeitung , 105 : 157-164, (1981).
- [117] D.Zúñiga , A. Calafat , S.Heussner, S. Miserocchi ,A. Sanchez-Vidal ,J. Garcia-Orellana,M. Canals, J.A. Sánchez-Cabeza, J.Carbonne, N. Delsaut and G. Saragoni (2008).Compositional and temporal evolution of particle fluxes in the open Algero-Balearic basin (Western Mediterranean). Journal of Marine Systems, 70, 1-2, 196-214. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmarsys.2007.05.007>
- [118] La Determination Des Hydrocarbures Pétroliers Dans Les Sédiments, Manuels et Guides 11, Commission océanographique intergouvernementale,UNESCO 1982.
- [119] S. Veerasingam, P. Raja, R. Venkatachalapathy, R. Mohan, P. Sutharsan :Distribution Of Petroleum Hydrocarbon Concentrations In Coastal Sediments Along Tamilnadu Coast, India, Carpathian Journal of Earth and Environmental Sciences, October 2010, Vol. 5, No. 2, p. 5 - 8

## Résumé

Dans cette thèse, une partie de la côte Ouest Algérienne abritant la plus grande plateforme industrielle chimique et pétrochimiques Nord Africaine a fait l'objet d'une étude afin de mettre en évidence les mécanismes de pollution des sédiments de surface de la zone intertidal par les métaux lourds, les hydrocarbures pétroliers et le plastique. Le long du golf d'Arzew, le degré de contamination par le mercure des grès de plage connus sous le nom de " beachrocks " a été inspecté ainsi que la concentration des hydrocarbures totaux dans les sédiments de surface (0-10 cm).L'abondance des débris plastiques le long des sédiments de surface du golf ont aussi fait l'objet d'évaluation. Des moyens d'analyse et de dosage tels que la spectrométrie de fluorescence atomique (ICP-MS) et ultraviolette à fluorescence (UVF) ont été utilisés. Les résultats obtenus ont montré une sévère pollution des grès de plage par le mercure avec de forte concentration allant jusqu'à  $5.01 \mu\text{g.g}^{-1}$  et un indice géochimique moyen de 4.08 appartenant à la classe 5 selon la classification de Müller. Les concentrations d'hydrocarbures totaux sont eux aussi élevées considérablement (jusqu'à 7091.4 ppm) par rapport à d'autres côtes et régions du monde. Ces contaminations ne sont que la conséquence directe d'une activité anthropogénique accrue le long du golfe d'Arzew ainsi que les apports fluviaux charriant les eaux usées urbaines industrielles. Les dépôts atmosphériques, les conditions climatiques et la circulation des eaux de surface influent remarquablement sur l'évolution de ces types de pollution. Une étude concernant le transfert de polluant en vers les oiseaux marins en utilisant la bio-surveillance a été menée ; les résultats obtenus montrent la probable contamination du genre humain. Il est clairement visible que la faune et la flore sont menacés ainsi que la santé humaine et ceci à travers la chaîne alimentaire dans une zone connue par une activité de pêche intense, un impact négatif sur l'activité économique touristique de la région est inévitable. Des mesures urgentes et adéquates doivent être prises afin d'y remédier à ce problème.

## Summary

In this thesis, a part of the western Algerian coast with the largest chemical and petrochemical industrial North African platform was the subject of a study to highlight the surface sediment pollution mechanisms of the intertidal zone by the heavy metals, petroleum hydrocarbons and plastics. Along the Arzew golf, the degree of mercury contamination in beach sandstone known as "beachrocks" was inspected and the concentration of total hydrocarbons in surface sediments have been inspected too (0-10 cm). The abundance of plastic debris along the surface sediments gulf were also subject of evaluation. Analysis means and dosage such as atomic fluorescence spectrometry (ICP-MS) and ultraviolet fluorescence (UVF) were used. The obtained results showed severe pollution of beachrocks with mercury up to  $5.01 \mu\text{g.g}^{-1}$  and an average geochemical index of 4.08 belonging to the fifth class according to Müller classification. The total hydrocarbon concentrations were also significantly higher (up to 7091.4 ppm) compared to other coasts and regions. These contaminations are the direct result of increased anthropogenic activity along the the Arzew Gulf and riverine inputs carting industrial and urban wastewater. Atmospheric deposition, weather conditions and movement of surface water are remarkably influencing the evolution of these types of pollution. A study on the transfer of pollutant to seabirds using bio-monitoring was conducted ; the obtained results show probable contamination of the human organism. It is clearly visible that the flora, fauna and human health are threatened through the food chain in an known intense fishing area ; a negative impact on the tourism economy of the region is inevitable. Urgent and adequate measures must be taken to remedy this problem.

ملخص

إن الجهة الغربية للسواحل الجزائرية و خاصة خليج أرزيو تعتبر أكبر قاعدة صناعية ، كيميائية و بيتروكيميائية في شمال إفريقيا. من خلال هذه الأطروحة قد تم إبراز ميكانيزمات تلوث الرواسب السطحية في منطقة المد و الجزر ، حيث أنه قد تم دراسة التلوث الهيدروكربوني ، البلاستيكي و المعدني ( التلوث الزئبقي). على امتداد خليج أرزيو فإن درجة التلوث الزئبقي للأحجار الرملية الشاطئية و كذلك التلوث الهيدروكربوني للرواسب السطحية (0-10 سم) تمت معابنتهم و دراستهم. كما تم كذلك تفحص و معاينة وفرة الحطام البلاستيكي على طول منطقة المد و الجزر للخليج المذكور أعلاه. وسائل التحليل مثل المطياف المضان الذري و مطياف الأشعة فوق بنفسجية المضان تم استعمالهما. النتائج المتحصل عليها أثبتت تلوث زئبقي حاد للأحجار الرملية الشاطئية بتركيز عالي بلغ **5,01** ميكروغرام/غرام و مؤشر جيوكيميائي متوسط ينتمي إلى الفئة الخامسة من سلم « ميلار ». إن تركيز الهيدروكربونات كان كذلك مرتفع جدا مقارنة ببعض السواحل و المناطق في العالم (بلغ **7091,4** جزء من المليون). إن هذا التلوث الحاد ليس إلا نتيجة مباشرة لنشاط صناعي و بشري مكثف على امتداد خليج أرزيو و كذلك ما تأتي به الوديان من مياه صناعية و بقايا منزلية ملوثة. إن الترسيبات الجوية و الظروف المناخية و حتى حركة مياه البحر السطحية تؤثر بشكل واضح على تطورات هذا النوع من التلوث. و إنه كذلك من خلال هذه الأطروحة تم دراسة تنقل الملوثات (الزئبق) إلى الطيور البحرية و ذلك من خلال الرصد البيولوجي. النتائج المتحصل عليها تعبر عن احتمال وجود هذا النوع من الملوثات في جسم الإنسان. من خلال كل هذا فإنه لووضح أن الصحة البيئية و حتى صحة الإنسان هما في خطر و ذلك عن طريق السلسلة الغذائية في منطقة معروفة بنشاط صيدي مكثف. إنه من دواعي هذا التلوث تهديد للاقتصاد السياحي للمنطقة. إنه من الواجب إتخاذ تدابير عاجلة و كافية من أجل التقليل و الحد من هذا التلوث.